

Aristina Parotă * Andy-Daniela Vasile

PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ

VOL. 1

ra Tehnică



17.869

35.576

II 17.869

Dr. ing. Aristina Parotă ★ ing. Andy-Daniela Vasile

PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ

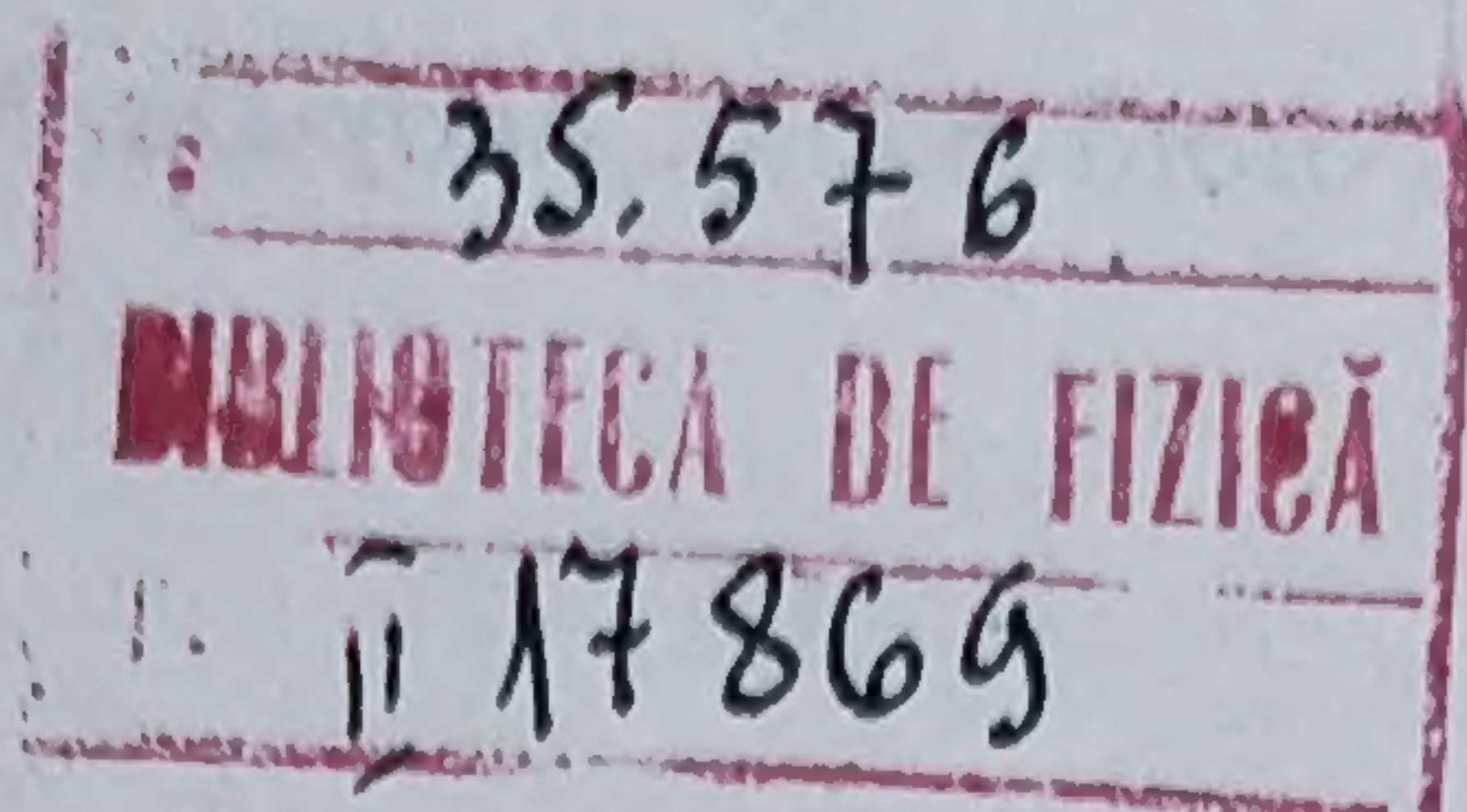
Vol. I



168333
B.C.U. - IASI



Editura Tehnică
București – 1988



Lucrarea de față, prezentată în două volume, cuprinde cca 1000 de probleme care acoperă într-o succesiune logică și ordonată un număr foarte mare de aspecte generale și particulare ale participării chimiei în cele mai diverse sectoare ale industriei chimice și alte sectoare înrudite.

Primul capitol tratează noțiuni generale și legi ale chimiei, necesare în calculul stoichiometric, parcurgerea acestuia permițând recapitularea cunoștințelor de bază necesare soluționării problemelor propuse în capitolele următoare.

Originalitatea lucrării constă în prezentarea în cadrul celui de-al doilea capitol, a principalelor tipuri de probleme de chimie care implică punerea în contact sau în reacții directe a unor substanțe chimice organice și anorganice aflate în diferite stări de agregare.

Al treilea capitol al lucrării tratează aspecte privind corelația dintre mecanismele de reacție și structura moleculară a compușilor organici. Un loc important în acest capitol îl ocupă problemele de izomerie în chimia organică și deducerea structurii compușilor organici pe baza reacțiilor specifice.

În al patrulea capitol sînt prezentate scheme de reacții conducînd la aplicații practice cu obiective bine definite prin produsele finite care pot rezulta.

Prima parte a capitolului cinci cuprinde probleme recapitulative de dificultate sporită. Toate problemele propuse în capitolele de mai sus sînt însoțite de răspunsuri și indicații suplimentare de rezolvare. Aceste indicații pot servi celor care nu găsesc singuri calea de rezolvare a problemelor, sau celor care au găsit singuri rezultatul, satisfacția găsirii unei căi diferite față de cea imaginată de autoarele cărții. Ultima parte a capitolului cinci cuprinde probleme care au constituit probe ale unor examene de admitere și concursuri naționale și internaționale de chimie și probleme diverse cu un grad mare de complexitate.

Lucrarea realizată are o largă accesibilitate. Ea este utilă celor care lucrează în domeniul chimiei: ingineri, subingineri, cercetători etc., în scopul de a-i sprijini în aprofundarea cunoștințelor teoretice acumulate, pentru aplicarea eficientă a acestora în practica industrială și de laborator. Totodată se adresează și elevilor din licee cu profil de chimie, tuturor celor care se pregătesc pentru admiterea în învățămîntul chimic superior sau pentru participarea la concursuri naționale și internaționale de chimie, studenților, profesorilor cît și altor categorii de tineri care studiază sau se perfecționează în domeniul chimiei aplicate.

PREFAȚĂ

În cincinalul actual, denumit cincinalul afirmării revoluției tehnico-științifice, intensificarea cercetării științifice, dezvoltării tehnologice și accelerarea introducerii progresului tehnic, sînt obiective strategice fundamentale ale creșterii calității întregii activități economice.

Amploarea și complexitatea obiectivelor viitorului cincinal ridică noi sarcini și exigențe în fața activității de cercetare științifică. Răspunzînd acestei necesități, Programul-directivă de cercetare științifică, dezvoltare tehnologică și introducere a progresului tehnic în perioada 1981—1990 și direcțiile principale pînă în anul 2000, elaborat din inițiativa secretarului general al partidului tovarășul Nicolae Ceaușescu și cu contribuția directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, asigură un cadru nou, superior dezvoltării impetuoase a cercetării științifice proprii, racordării ei la sarcinile etapei noi superioare a făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate.

Legarea tot mai strînsă a cercetării de cerințele concrete ale dezvoltării societății, integrarea ei organică cu producția, au sporit continuu rolul și contribuția științei la promovarea progresului tehnic în toate domeniile de activitate, la înnoirea și modernizarea produselor și tehnologiilor din economia națională. Astfel sarcinile actuale ale chimiei atît în cercetarea științifică și de dezvoltare tehnologică cît și în introducerea progresului tehnic în sectoarele producției de bunuri materiale, plasează această știință la loc de frunte, metodele sale fiind astăzi indispensabile soluționării oricărei probleme de natură științifică sau aplicativă.

Realizarea unui număr mare de produse chimice utile, dintre care multe sînt produse noi, se corelează strîns cu ceea ce știința, cercetarea și ingineria tehnologică au adus în beneficiul economiei și al societății în general.

În strînsă legătură cu dezvoltarea chimiei s-a amplificat și perfecționat învățămîntul cu profil chimic și totodată „cartea de chimie” a căpătat o amplă răspîndire. În mod însemnat, în ultimii ani, s-a acordat o atenție sporită cărții de CHIMIE APLICATĂ, Editura Tehnică din București avînd un merit deosebit în această direcție, prin lucrările de înalt nivel și de o mare utilitate pe care le-a editat. Aceste lucrări constituie instrumente

pe masa de lucru a inginerilor și chimiștilor din cele mai diverse sectoare de activitate.

Lucrarea „PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ” — realizată în două volume — se va număra fără îndoială printre aceste instrumente de lucru în formarea și perfecționarea cadrelor tinere de ingineri și cercetători chimiști, a studenților și elevilor care se pregătesc în domeniul chimiei. Ea va fi utilă și candidaților la examenele de admitere în facultățile cu profil chimic.

Această lucrare cuprinde un număr de cinci capitole, pe parcursul cărora sînt orînduite într-o succesiune logică, în funcție de dificultățile lor, cca. 1 000 de probleme de chimie generală și aplicată. Seriile de probleme propuse în aceste capitole sînt urmate de indicații suplimentare de rezolvare.

Primul volum al lucrării cuprinde în capitolul 1 noțiuni generale și legi ale chimiei necesare în calculele stoichiometrice și în rezolvarea problemelor care implică caracterizarea substanțelor solide, lichide și gazoase, precum și ale problemelor care consideră diverse reacții chimice la care participă aceste substanțe. Se dau de asemenea indicații despre modul de rezolvare a problemelor de chimie după un algoritm bine definit. Primul capitol al lucrării se încheie cu diverse considerații despre metoda generalizării ca metodă de rezolvare a problemelor de chimie aplicată. Al doilea capitol este destinat scopului propriu-zis al lucrării, de culegere de probleme de chimie aplicată. Aici sînt prezentate diverse tipuri de probleme referitoare la substanțele solide, lichide și gazoase cît și tipuri de probleme care consideră diverse substanțe chimice în cîte două stări de agregare: solide și lichide; solide și gazoase; lichide și gazoase.

Al doilea volum al lucrării abordează o problemă mai complexă, prezentată prin aplicații care solicită cititorul sub aspectul corelării cunoștințelor teoretice de chimie, în scopul conducerii experimentelor și a înțelegerii aspectelor de ordin aplicativ. Astfel, al treilea capitol al lucrării (primul din acest volum) tratează aspecte generale privind determinarea formulelor structurale ale compușilor organici pe baza reacțiilor specifice și izomeria acestor compuși cît și aspecte speciale cu privire la corelația dintre mecanismele de reacție și structura moleculară a compușilor organici. Capitolul 4 prezintă o serie de procese chimice importante sub aspect aplicativ, reprezentate schematic și sistematizat. Prin parcurgerea problematicii primelor patru capitole ale lucrării, prin activitatea de rezolvare a exercițiilor și problemelor propuse, cititorul va dobîndi o completare însemnată a cunoștințelor și fără îndoială o abilitate în raționament, aspecte pe care și le va putea verifica prin abordarea ultimului capitol în care autoarele au elaborat și cules o serie de probleme recapitulative de o complexitate sporită. Ultimele dintre probleme au constituit probe teoretice ale unor examene și concursuri naționale și internaționale de chimie.

În ansamblu, culegerea „PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ” se constituie ca fiind o lucrare originală prin structura și problematica ce o propune, bazându-se pe eficiența asimilării și fixării cunoștințelor de chimie prin intermediul rezolvării problemelor cu caracter aplicativ. Accentul deosebit care se pune pe interdependența organică dintre știință și producție o recomandă multor categorii de tineri specialiști care studiază sau se perfecționează în domeniul chimiei aplicate.

Lucrarea „PROBLEME DE CHIMIE APLICATĂ” va constitui fără îndoială un mijloc de verificare a nivelului de cunoștințe acumulate și va contribui la dezvoltarea gândirii logice a cititorilor care o vor folosi. Un merit deosebit al lucrării îl constituie legarea strânsă a problemelor abordate de practica industrială actuală, fapt care va contribui și la orientarea și educarea sub aspect economic a cititorilor. Lucrarea va aduce deci un aport complex la pregătirea cadrelor tinere chemate să realizeze aplicarea în ritm susținut a noilor cuceriri ale științei și tehnicii și să contribuie la înlăptuirea revoluției tehnico-științifice, factor determinant al făuririi unei economii moderne.

Profesor dr. doc. Luca Constantin

CUPRINS

Prefață	3
Capitolul 1.	
INTRODUCERE ÎN STUDIUL REZOLVĂRII PROBLEMELOR DE CHIMIE	7
1.1. Legi și alte noțiuni necesare în calculul stoichiometric.....	7
1.2. Algoritmul rezolvării problemelor de chimie aplicată.....	90
1.3. Generalizarea — metodă de rezolvare a problemelor de chimie apli- cată	93
Capitolul 2.	
TIPURI DE PROBLEME DE CHIMIE IMPLICÎND PUNEREA ÎN CONTACT SAU REACȚIILE UNOR SUBSTANȚE CHIMICE AFLATE ÎN DIFERITE STĂRI DE AGREGARE	98
2.1. Substanțe solide	98
2.1.1. Probleme rezolvate și propuse	98
2.1.2. Indicații suplimentare de rezolvare	117
2.2. Substanțe gazoase	134
2.2.1. Probleme rezolvate și propuse	134
2.2.2. Indicații suplimentare de rezolvare	170
2.3. Substanțe lichide	202
2.3.1. Probleme rezolvate și propuse	202
2.3.2. Indicații suplimentare de rezolvare	235
2.4. Substanțe solide și lichide	250
2.4.1. Probleme rezolvate și propuse	250
2.4.2. Indicații suplimentare de rezolvare	284
2.5. Substanțe solide și gazoase	314
2.5.1. Probleme rezolvate și propuse	314
2.5.2. Indicații suplimentare de rezolvare	325
2.6. Substanțe lichide și gazoase	333
2.6.1. Probleme rezolvate și propuse	333
2.6.2. Indicații suplimentare de rezolvare.....	358

INTRODUCERE ÎN STUDIUL REZOLVĂRII PROBLEMELOR DE CHIMIE

1.1. LEGI ȘI ALTE NOȚIUNI NECESARE ÎN CALCULUL STOICHIOMETRIC

1.1.1. LEGEA CONSERVĂRII MASEI

Ca și celelalte legi fundamentale ale chimiei, legea conservării masei a fost formulată într-o perioadă în care nu era încă cunoscută structura moleculară și atomică a materiei, acestea contribuind la elucidarea structurii materiei.

Deși literatura de specialitate atribuie această lege lui *L. A. Lavoisier* (1777), trebuie totuși subliniat că principiul conservării masei era menționat încă din antichitate de diferiți filozofi (*Aristotel*, *Democrit* ș.a.) și reluat după secole (*Bacon*, *Boyle* etc.). Însă doar studiile experimentale cantitative ale lui *Lavoisier* au contribuit la enunțarea acestei legi astfel: „în natură, nimic nu se pierde, nimic nu se creează, totul se transformă”.

În mod independent *M. V. Lomonosov* (1748) a formulat de asemenea pe baze experimentale, legea conservării masei astfel: „toate schimbările care se produc în univers, se produc în așa fel, încât atât cât se ia de la un corp, tot atât se va adăuga la alt corp”.

Ca urmare a legii conservării masei, într-o reacție chimică, masa totală a substanțelor reactante este egală cu masa totală a produșilor de reacție. Legea conservării are valabilitate și pentru energie. *J. R. Mayer* a formulat legea conservării energiei care este analoagă cu legea conservării masei: „energia nu se poate crea sau distruge ci se transformă dintr-o formă de energie în altă formă de energie”.

Legea interconvertirii masă-energie este formulată de *Einstein*:

$$E = m \cdot c^2$$

unde: E este energia, ergi;

m — masa, g;

c — viteza luminii, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Legea conservării masei și legea conservării energiei formează la un loc legea conservării materiei: „într-un sistem închis, suma totală a maselor și energiilor rămâne constantă“.

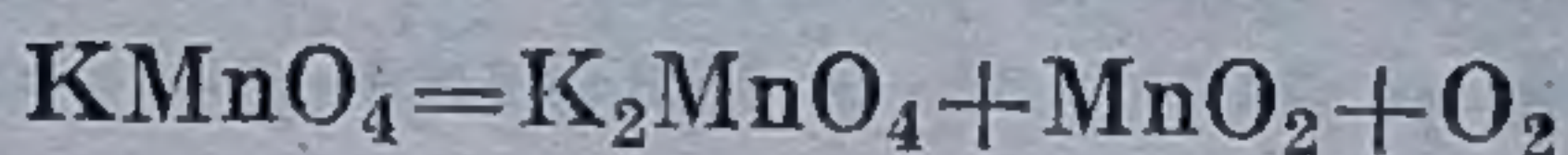
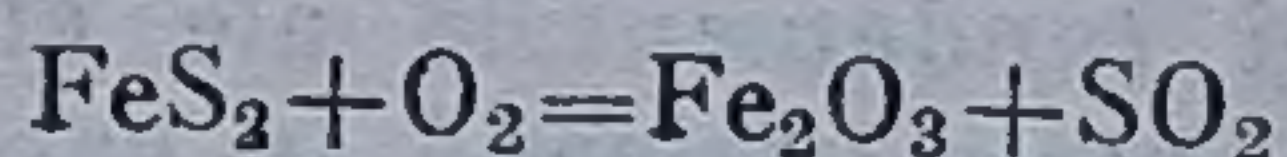
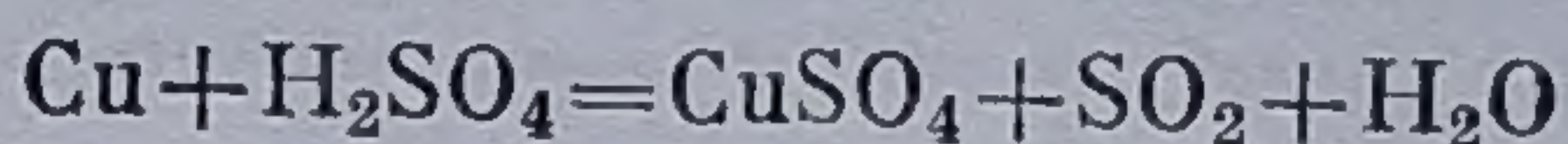
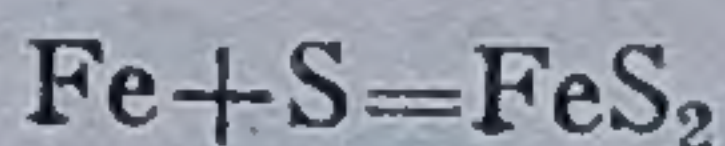
Legea conservării masei permite:

— calculul coeficienților prin metoda algebrică într-o reacție chimică;

— determinarea cantității uneia dintre substanțele intrate sau rezultate dintr-o reacție chimică (folosind masele atomice rotunjite din anexa 1).

Probleme rezolvate

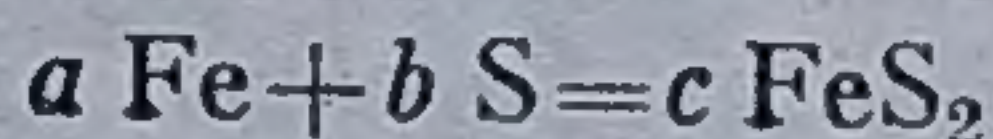
1. Se dau ecuațiile reacțiilor:



Aflați coeficienții prin metoda algebrică și scrieți ecuațiile complete.

Rezolvare.

Notăm cu a, b, c — coeficienții corespunzători și scriem ecuația reacției:



Conform legii conservării masei scriem relațiile:

pt. Fe: $a = c$ (mai corect: $56a = 56c$)

pt. S: $b = 2c$

$$56a + 32b = (56 + 32 \cdot 2)c = 120c.$$

Vom avea deci sistemul:

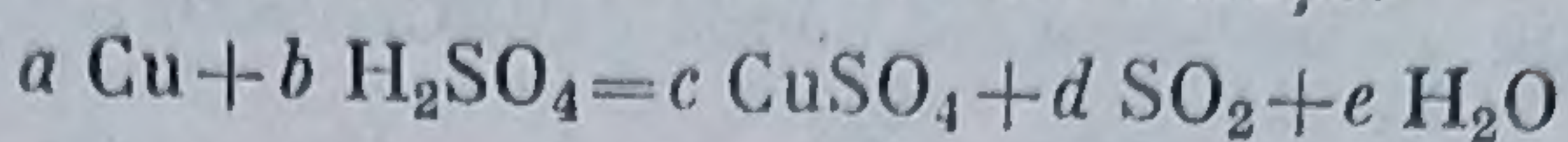
$$\begin{cases} a - c = 0 \\ b - 2c = 0 \\ 56a + 32b - 120c = 0 \end{cases}$$

care după simplificare arată:

$$\begin{cases} a - c = 0 \\ b - 2c = 0 \\ 7a + 4b - 15c = 0 \end{cases}$$

Acesta are ca soluții: $a = 1$; $b = 2$; $c = 1$.

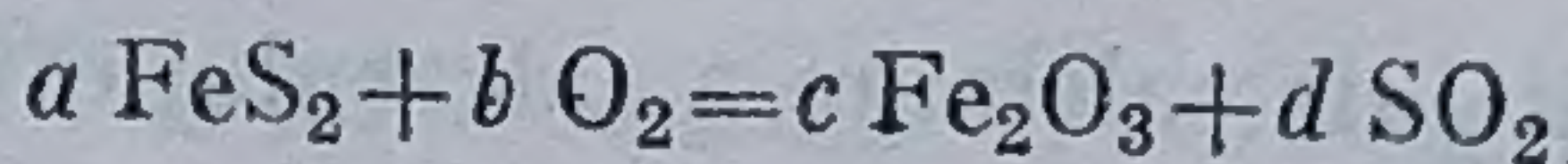
La fel se procedează și pentru următoarele reacții:



Vom avea sistemul:

$$\begin{cases} a - c = 0 \\ 2b - 2e = 0 \\ b - c - d = 0 \\ 4b - 4c - 2d - e = 0 \\ 64a + 98b - 160c - 64d - 18e = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{care după} \\ \text{simplificare} \\ \text{arată:} \end{array} \quad \begin{cases} a - c = 0 \\ b - e = 0 \\ b - c - d = 0 \\ b - c - 0,5d - 0,25e = 0 \\ 32a + 49b - 80c - 32d - 9e = 0 \end{cases}$$

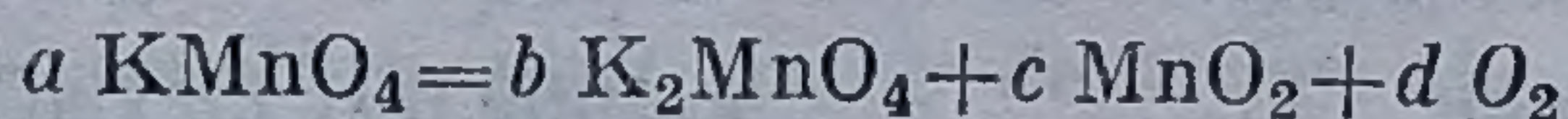
Acesta are ca soluții: $a=1, b=2, c=1, d=1, e=2$



Vom avea sistemul:

$$\begin{cases} a - 2c = 0 \\ 2a - d = 0 \\ 2b - 3c - 2d = 0 \\ 120a + 32b - 160c - 64d = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{care după} \\ \text{simplificare} \\ \text{arată:} \end{array} \quad \begin{cases} a - 2c = 0 \\ 2a - d = 0 \\ b - 1,5c - d = 0 \\ 3,75a + b - 5c - 2d = 0 \end{cases}$$

Acesta are soluții: $a=4; b=11; c=2; d=8$



Constituim sistemul:

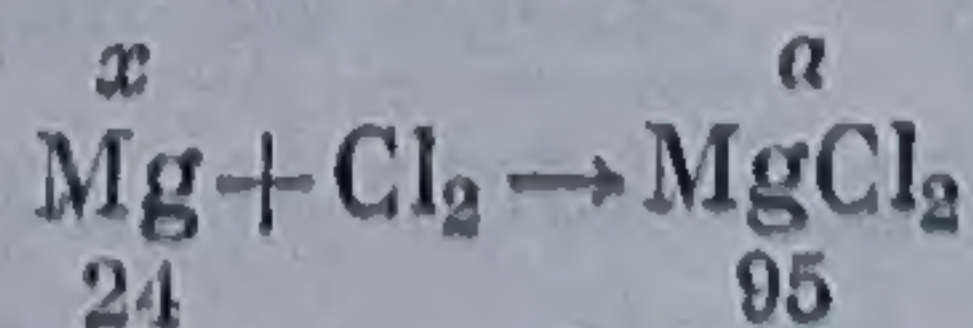
$$\begin{cases} a - 2b = 0 \\ a - b - c = 0 \\ 4a - 4b - 2c - 2d = 0 \\ 158a - 197b - 87c - 32d = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a - 2b = 0 \\ a - b - c = 0 \\ 2a - 2b - c - d = 0 \\ 158a - 197b - 87c - 32d = 0 \end{cases}$$

Acesta are soluții: $a=2; b=1; c=1; d=1$.

2. Se obțin 45 g masă solidă prin arderea în clor a 12 g Mg pur. Calculați cantitatea de clor care s-a întrebuințat la ardere și procentul de metal transformat.

Rezolvare

Cantitatea de clor întrebuințată la ardere este conform legii conservării masei: $45 - 12 = 33 \text{ g Cl}$. Ecuația reacției de ardere în clor este:



în care x este cantitatea de magneziu care s-a transformat în clorură, g.

Din proporția: $\frac{x}{24} = \frac{a}{95} \Rightarrow a = 3,9593x$ g MgCl_2 . Conform datelor problemei scriem relația: $3,9583x + 12 - x = 45$. De unde rezultă: $x = 11,155$ g Mg transformat

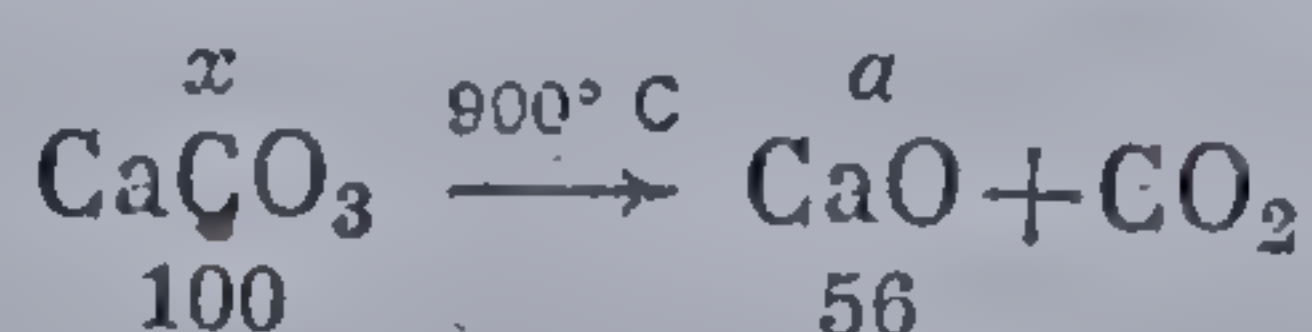
$$\% \text{ Mg transf.} = \frac{11,155}{12} \cdot 100 = 92,958\%$$

3. 600 kg var rezultă în urma transformării în procent de 98% prin calcinarea, la $t = 900^\circ\text{C}$, unei tone de calcar de puritate $p[\%]$. Se cere: a) care este valoarea lui $p[\%]$ și ce cantitate de gaz s-a obținut la calcinare; b) care este puritatea varului rezultat.

Notă: impuritățile sînt stabile din punct de vedere termic

Rezolvare.

a) Ecuația reacției de calcinare a calcarului este:



în care: x este cantitatea de CaCO_3 descompusă

Din proporția: $\frac{x}{100} = \frac{a}{56} \Rightarrow a = 0,56x$ kg CaO

y — cantitatea de impurități din 1 t de calcar.

Conform datelor problemei scriem relațiile:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{100}{98} \cdot x + y = 1\,000 \\ 0,56x + \frac{2}{98} \cdot x + y = 600 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} x = 909,091 \text{ kg CaCO}_3 \\ \text{transformat} \\ y = 72,364 \text{ kg impurități} \end{array}$$

$$p[\%] = \frac{\frac{100}{98} \cdot x}{1\,000} \cdot 100 = \frac{1,0204 \cdot 909,091}{1\,000} \cdot 100 = 92,764\%$$

Cantitatea de CO_2 se află conform legii conservării masei din diferența: $1\,000 - 600 = 400$ kg CO_2 .

b) Varul rezultat conține:

$$0,56x = 0,56 \cdot 909,091 = 509,091 \text{ kg CaO}$$

$$\frac{2}{98}x = \frac{2}{98} \cdot 909,091 = 18,553 \text{ kg CaCO}_3 \text{ nedescompus}$$

$$y = 72,364 \text{ kg impurități}$$

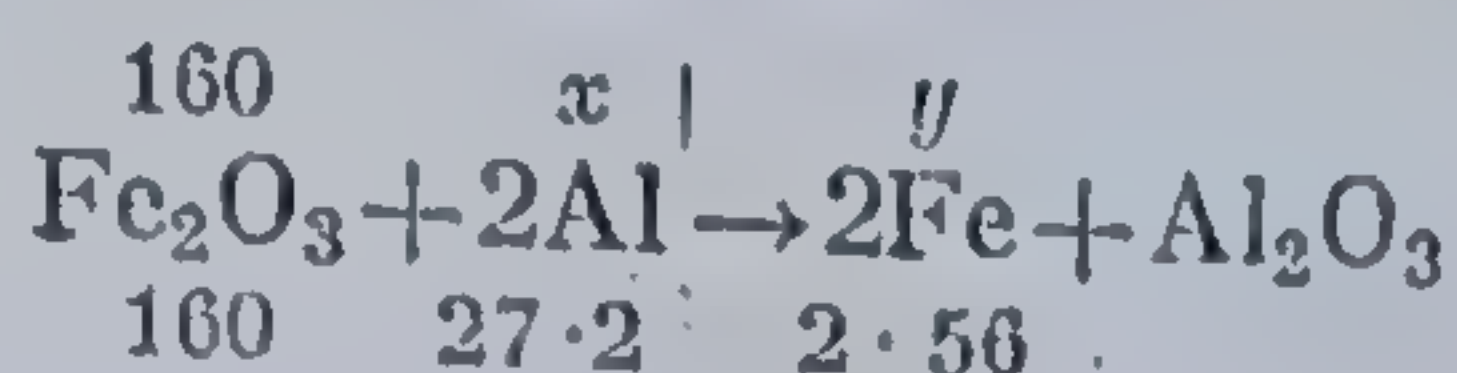
$$\text{Total} \cong 600 \text{ kg var}$$

$$p[\%] = \frac{509,091}{600} \cdot 100 = 84,848\%.$$

4. Pentru prelucrarea a 200 kg minereu de fier cu 80% Fe_2O_3 se folosește aluminiu tehnic de puritate 90%. Calculați cantitatea de aluminiu tehnic folosit și masa de metal obținută.

Rezolvare

a. Ecuația reacției este următoarea:



Cantitatea de Fe_2O_3 din minereu este:

$$\frac{80}{100} \cdot 200 = 160 \text{ kg Fe}_2\text{O}_3$$

Din proporția: $\frac{160}{160} = \frac{x}{2 \cdot 27} \Rightarrow x = 2 \cdot 27 = 54 \text{ kg Al pur}$

Al tehnic necesar: $\frac{100}{90} \cdot 54 = 60 \text{ kg Al tehnic.}$

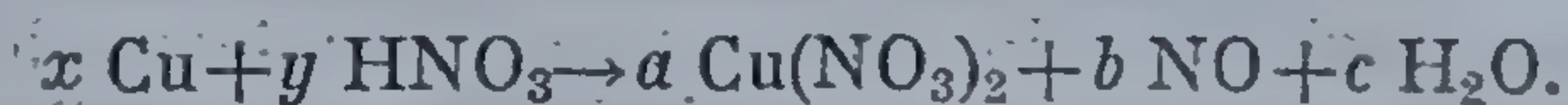
Masa de metal (Fe) obținut se calculează din proporția:

$$\frac{160}{160} = \frac{y}{2 \cdot 56} \Rightarrow y = 2 \cdot 56 = 112 \text{ kg Fe.}$$

5. Din 80 g HNO_3 pur se prepară o soluție care este folosită pentru determinarea purității unei probe de cupru de masă 10 g. Știind că pentru aceasta s-a consumat doar 1/4 din soluția de HNO_3 preparată, să se scrie ecuația reacției folosind metoda algebrică pentru calculul coeficienților și să se calculeze puritatea probei de cupru.

Rezolvare

Ecuația reacției este următoarea:

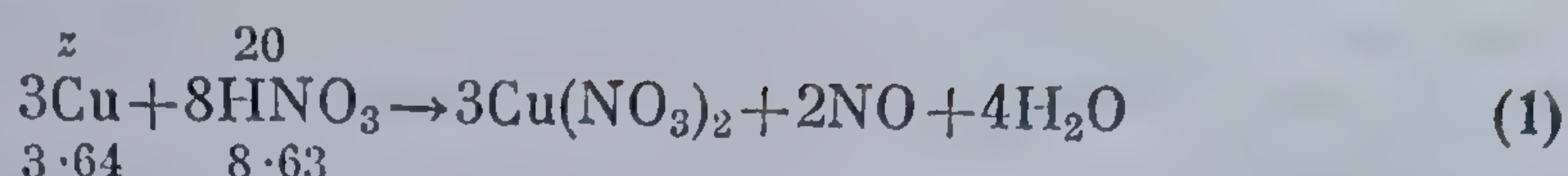


Pentru calculul coeficienților notați cu litere, ținând seama de legea conservării masei, formăm sistemul:

$$\begin{cases} x - a = 0 \\ y - 2a - b = 0 \\ y - 2c = 0 \\ 3y - 6a - b - c = 0 \\ 64x + 63y - 188a - 30b - 18c = 0 \end{cases}$$

Rezolvând sistemul găsim soluția: $x=3$; $y=8$; $a=3$; $b=2$; $c=4$.

Ecuatia reacției va fi deci:



Cantitatea de HNO_3 din soluția care a reacționat cu Cu din probă este: $80 \frac{1}{4} = 20 \text{ g HNO}_3 \text{ pur.}$

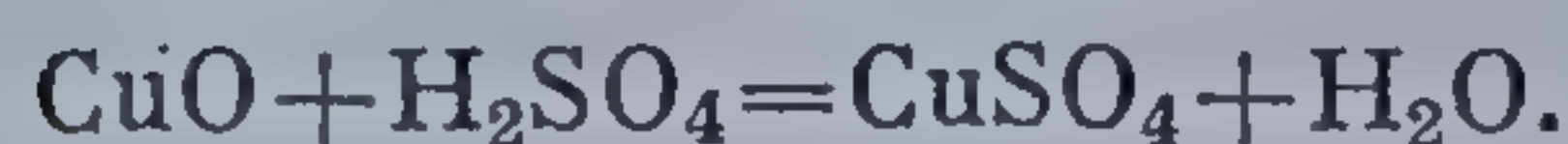
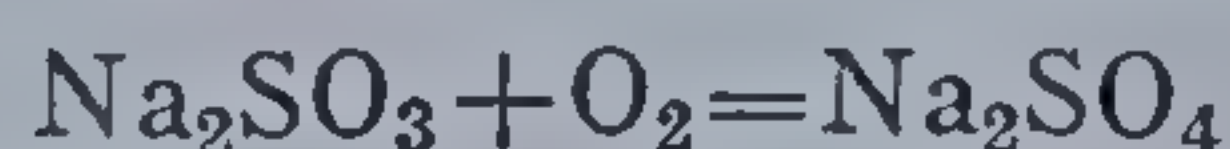
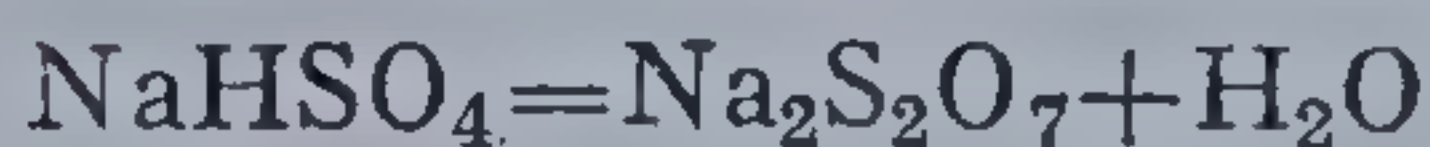
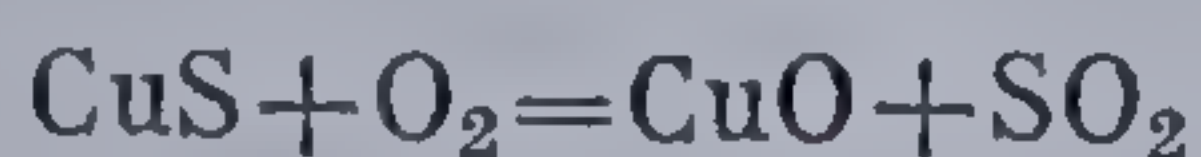
Conform proporției din ecuația (1)

$$\frac{z}{3 \cdot 64} = \frac{20}{8 \cdot 63} \Rightarrow z = 7,619 \text{ g Cu pur în probă}$$

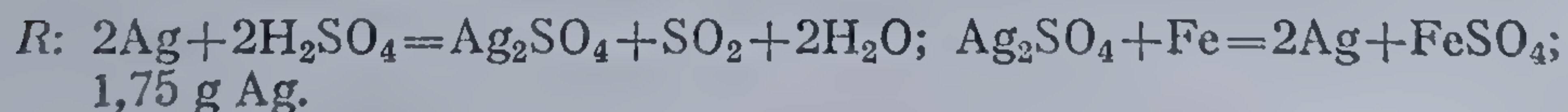
$$p[\%] = \frac{7,619}{10} \cdot 100 = 76,19\%.$$

Probleme propuse

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor complete folosind pentru calculul coeficienților metoda algebrică:



2. Purificarea argintului se poate realiza prin afinare. Afinarea constă în tratarea argintului, amestecat cu impurități, cu acid sulfuric concentrat, la cald. Se formează sulfatul de argint solubil în apă. Din soluție se scoate argintul prin introducerea unei lame de fier care în final își mărește masa cu 5 g. Scrieți ecuațiile reacțiilor și calculați masa argintului pur obținut.



1.1.2. LEGEA PROPORȚIILOR DEFINITE

Acastă lege a fost enunțată de *J. L. Proust* (1799) astfel: „substanțele reacționează între ele în proporții de masă definite și constante“.

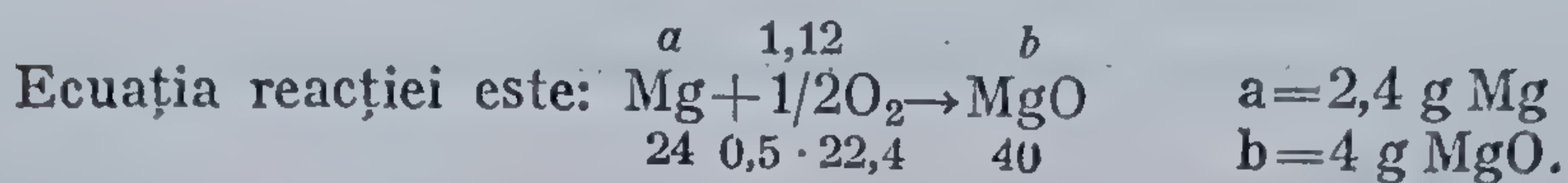
Marea majoritate a compuşilor în chimie se supun acestei legi — (au o compoziție constantă) ei numindu-se compuşii proustidici. Există

însă și o serie de sisteme cu compoziție variabilă, așa cum sînt cristalele mixte, în care proporțiile componentelor sînt variabile — cunoscute sub numele de compuși bertholidici sau compuși daltonici.

Probleme rezolvate

1. 1,12 l O pur se consumă integral în arderea unei cantități de x g Mg. Se obțin 4,6 g amestec care conține 10,87% impurități. Determinați valoarea lui x și puritatea magneziului.

Rezolvare



Oxidul rezultat conține 4 g MgO. Restul: $4,6 - 4 = 0,6$ g reprezintă amestecul de magneziu nereacționat și impurități.

$$\frac{10,87}{100} \cdot 4,6 = 0,5 \text{ g imp.}$$

Deci g Mg nereacționat $= 0,6 - 0,5 = 0,1$ g.

Valoarea lui x va fi: $x = 2,4 + 0,1 + 0,5 = 3$ g.

Puritatea Mg va fi:

$$p[\%] = \frac{2,4 + 0,1}{3} \cdot 100 = 83,333\%.$$

2. Din reacția a 60 g Fe cu 30 g S se obține un reziduu cu 63,9535% sare. Care este procentul de metal reacționat?

Rezolvare

Ecuția reacției este următoarea:



Raportul stoichiometric este: $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{56}{32} = 1,75.$

Raportul real: $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{60}{30} = 2$

$2 > 1,75 \Rightarrow \text{Fe în exces} \Rightarrow \text{deci vom lucra cu sulful.}$

$$\frac{63,9535}{100} \cdot 90 = 57,558 \text{ g sare}$$

$$a \quad 57,558$$

$\text{Fe} + \text{S} = \text{FeS.}$ Din proporția: $\frac{a}{56} = \frac{57,558}{88} \Rightarrow$

$$56 \quad 88$$

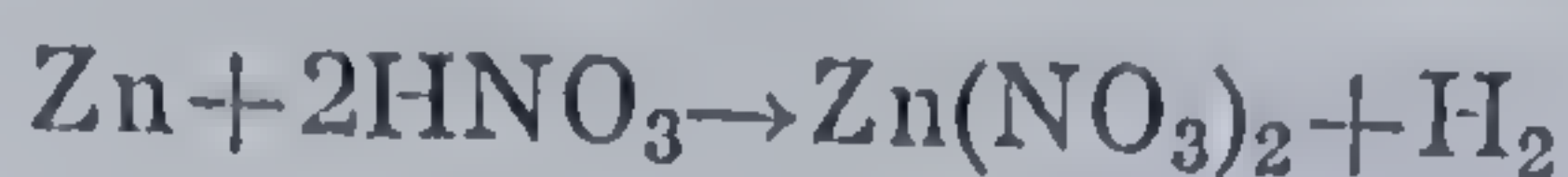
$$a = 36,628 \text{ g Fe reacționează cu S \% metal} = \frac{36,628}{60} = 61,047\%.$$

reacționat

Problemă propusă

1. O tablă de fier zincată își scade masa cu 6,027 g prin introducerea într-o soluție apoasă care conține 22 g HNO_3 pur. Ce cantitate de gaze rezultă din reacție?

Indicație: a) metalele reacționează cu HNO_3 conform ecuațiilor:



b) se consideră că HNO_3 se consumă integral.

R: 2,219 g gaze.

1.1.3. LEGEA PROPORȚIILOR MULTIPLE

Această lege a fost formulată de *J. Dalton* (1804) astfel: „dacă două substanțe simple se pot combina între ele pentru a forma mai mulți compuși chimici, diferitele mase ale unui component care se unesc cu aceeași masă a celuilalt component se găsesc între ele în rapoarte de numere întregi și mici”.

Ea se aplică pentru mase atomice rotunjite.

Probleme rezolvate

1. Discutați cum se aplică legea proporțiilor multiple în cazul celor cinci oxizi ai azotului, scriind totodată și denumirea lor chimică.

Rezolvare

Deci legea proporțiilor multiple în cazul în care se combină N_2 cu O_2 este ilustrată în tabelul 1.1 prin raportul cantităților de oxigen care este: 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Tabelul 1.1. Verificarea legii proporțiilor multiple prin calculul raportului cantităților de oxigen/atom gram azot, în cazul celor cinci oxizi ai azotului

Formulă chimică	Denumire	grame O/14 grame N	Raportul cantităților de oxigen
N_2O	protoxid de azot	8	1
NO	monoxid de azot	16	2
N_2O_3	trioxid de azot	24	3
NO_2	dioxid de azot	32	4
N_2O_5	pentoxid de azot	40	5

2. Cum se verifică legea proporțiilor multiple (tabelul 1.2) în cazul oxizilor hidrogenului?

Conform legii proporțiilor multiple raportul cantităților de oxigen este 1 : 2.

Tabelul 1.2. Verificarea legii proporțiilor multiple prin calculul raportului cantităților de oxigen/atom gram hidrogen, în cazul celor doi oxizi ai hidrogenului

Formulă chimică	Denumire	grame O/1 gram H	Raportul cantităților de oxigen
H ₂ O	apă	8	1
H ₂ O ₂	apă oxigenată	16	2

Problemă propusă

1. Aplicați legea proporțiilor multiple în cazul celor trei sulfuri de fier.

R: raportul cantităților de sulf este: 2 : 3 : 4.

1.1.4. LEGEA ECHIVALENȚILOR CHIMICI (legea proporțiilor echivalente)

Pentru enunțarea acestei legi se impune definirea echivalentului chimic al unei substanțe simple sau compuse.

Astfel, masa în grame dintr-o substanță simplă, care se combină cu 8 g oxigen sau cu 1 g hidrogen (sau înlocuiesc aceleași cantități de oxigen sau hidrogen din combinațiile lor), se numește echivalent (chimic) al elementului respectiv. Formula de calcul a echivalentului este:

$$\text{echivalentul gram} = \frac{\text{masă atomică [g]}}{\text{valență}}$$

(val)

Echivalentul unei substanțe compuse este numărul care arată câte grame din acea substanță reacționează cu 1 g hidrogen (sau 8 g oxigen), sau în general cu un echivalent al oricărei alte substanțe.

Dacă substanța compusă participă la o reacție de oxido-reducere, atunci echivalentul ei se calculează raportînd masa moleculară a acesteia la numărul de electroni primiți sau cedați de unul din elementele ei componente.

Echivalenții gram ai unor clase de compuși se calculează ca în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Modul de calcul pentru echivalenții gram ai unor clase de compuși chimici

Compus chimic	Formula de calcul a echivalentului gram (E_g)
Acid (A)	$E_{g_A} = \frac{\text{masa moleculară a acidului } (M_A) \text{ în grame}}{\text{numărul atomilor de H ionizabili (bazicitate)}}$
Bază (B)	$E_{g_B} = \frac{\text{masa moleculară a bazei } (M_B) \text{ în grame}}{\text{numărul grupărilor } -\text{OH (aciditate)}}$
Sare (S)	$E_{g_S} = \frac{\text{masa moleculară a sării } (M_S) \text{ în grame}}{\text{numărul de atomi gram metal \cdot valența metalului}}$

Revenind la legea echivalenților chimici care se mai numește și legea proporțiilor reciproce, amintim că a fost descoperită în anul 1791 de *J. B. Richter* și *K. F. Wenzel*. Ea stabilește următoarele: „elementele și combinațiile chimice, reacționează între ele și se înlocuiesc reciproc în raporturi stricte de echivalenți gram”.

Mai explicit la unirea a a g substanță A cu b g substanță B , legea echivalenților chimici stabilește că: $a : b = \text{echiv g } A : \text{echiv g } B$ ceea ce se traduce prin: raportul maselor celor două substanțe care se combină (A și B) este egal cu raportul echivalenților gram ai celor două substanțe.

Probleme rezolvate

1. Calculați echivalenții gram (valii) pentru următoarele substanțe: H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$; NaCl ; H_2SO_4 , Fe_2S_3 , MgCO_3 , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 , Al_2O_3 .

Rezolvare

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,667$$

$$E_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37$$

$$E_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{M_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}}{3 \times 2} = \frac{601}{6} = 100,167$$

$$E_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{NaCl}}}{1} = 58,5$$

$$E_{H_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49$$

$$E_{Fe_2S_3} = \frac{M_{Fe_2S_3}}{2 \times 3} = \frac{208}{6} = 34,667$$

$$E_{MgCO_3} = \frac{M_{MgCO_3}}{2} = \frac{84}{2} = 42$$

$$E_{H_2P_2O_7} = \frac{M_{H_2P_2O_7}}{2} = \frac{176}{2} = 88$$

$$E_{Na_2SO_4} = \frac{M_{Na_2SO_4}}{2} = \frac{142}{2} = 71$$

$$E_{Al_2O_3} = \frac{M_{Al_2O_3}}{2 \times 3} = \frac{102}{6} = 17.$$

2. Calculați echivalentul gram al azotului la combinarea cu oxigenul pentru a forma cei cinci oxizi, după formula:

$$E_{azot} = 8 \cdot \frac{\% N}{\% O}$$

în care: E_{azot} este echivalentul azotului;
 $\% N$ și $\% O$ — conținutul procentual de azot și respectiv oxigen în oxidul de azot.

Consecința cărei legi este ilustrată aici?

Rezolvare în tabelul 1.4.

Echivalenții chimici ai azotului care se combină în proporții diferite cu oxigenul au valori diferite în fiecare combinație așa cum se observă din ultima coloană a tabelului. Aceasta este o consecință a legii proporțiilor multiple și un mod de calcul al echivalentului unui element polivalent în combinațiile sale oxidice.

Tabelul 1.4. Calculul echivalenților gram ai azotului în combinațiile acestuia cu oxigenul

Formula chimică	Conținutul procentual, %N	Conținutul procentual, %O	$\frac{\%N}{\%O}$	$E_{azot} = 8 \cdot \frac{\%N}{\%O}$
N ₂ O	63,64	36,36	1,750	14,00
NO	46,67	53,33	0,875	7,00
N ₂ O ₃	36,84	63,16	0,583	4,66
NO ₂	30,43	69,57	0,437	3,50
N ₂ O ₅	25,93	74,07	0,350	2,80

3. a) Care este echivalentul metalului într-un oxid care conține 52,941% metal?

b) Determinați formula chimică și echivalentul gram al oxidului.

Rezolvare

a) În oxid diferența pînă la 100 o reprezintă oxigenul:

$$100 - 52,941 = 47,059.$$

Conform legii proporțiilor echivalente — echivalentul oxigenului fiind 8 — avem proporția:

$$\frac{52,941}{47,059} = \frac{E_{\text{metal}}}{8} \Rightarrow E_{\text{metal}} \cong 9.$$

b) Notăm formula chimică a oxidului cu Me_2O_x unde x este valența metalului.

Masa moleculară a oxidului va fi: $2m + 16x$.

Exprimăm procentul de metal în masa oxidului prin proporția:

$$\frac{52,941}{100} = \frac{2m}{2m+16x} \Rightarrow m=9x$$

Discuție:

$x=1 \quad m=9$

$$x=2 \quad m=18$$

$x=3$ $m=27$ soluție posibilă care convine $Me=Al$

$$x=4 \quad m=36$$

s.a.m.d.

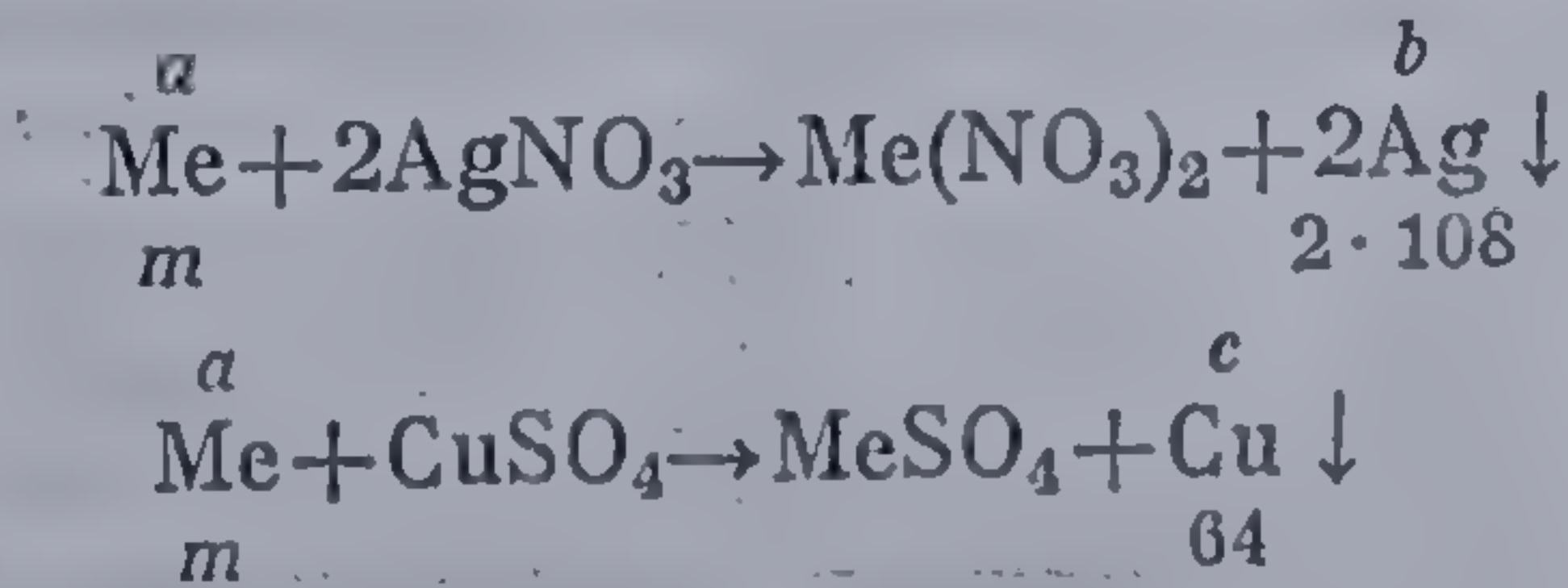
Oxidul va fi deci Al_2O_3

$$E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2 \times 3} = \frac{102}{6} = 17 \text{ g}$$

4. Dintr-un metal bivalent Me cu echivalentul E se toarnă două plăcuțe de mase egale. Acestea se introduc una în soluție de azotat de argint și cealaltă în soluție de sulfat de cupru. După un timp se scot plăcuțele și după cîntărire se constată că masa primeia a crescut cu 16,304% iar a celei de a doua a scăzut cu 9,244%. Considerînd vitezele reacțiilor de deplasare a ionilor în cele două soluții ca fiind egale, să se determine Me și E .

Rezolvare

Ecuatiile reactiilor de deplasare sînt:



Notăm cu m — masa atomică a metalului Me;

a — cantitatea de metal Me care a trecut în soluție (sub formă de sare);

M — masa uneia din plăcuțe.

$$b = \frac{2 \cdot 108a}{m} \text{ g Ag}$$

$$c = \frac{64a}{m} \text{ g Cu}$$

Pentru plăcuța introdusă în soluția de AgNO_3 scriem relațiile:

$$M - a + b = M - a + \frac{2 \cdot 108a}{m} = M + \frac{16,304}{100} \cdot M$$

$$M + a \left(\frac{216}{m} - 1 \right) = 1,16304M$$

$$a \left(\frac{216}{m} - 1 \right) = 0,16304M \Rightarrow \boxed{a = \frac{0,16304M}{\frac{216}{m} - 1}}$$

iar pentru plăcuța introdusă în soluția de CuSO_4 :

$$M - a + c = M - a + \frac{64a}{m} = M + \frac{9,244}{100} \cdot M$$

$$a \left(\frac{64}{m} - 1 \right) = - \frac{9,244}{100} M$$

$$a \left(1 - \frac{64}{m} \right) = 0,09244M \Rightarrow \boxed{a = \frac{0,09244M}{1 - \frac{64}{m}}}$$

De unde:

$$a = a \Rightarrow \frac{0,16304M}{\frac{216}{m} - 1} = \frac{0,09244M}{1 - \frac{64}{m}} \Rightarrow m = 119.$$

Me este deci Sn (staniul) și $E_{\text{Sn}} = \frac{119}{2} = 59,5$.

5. Se ard 20 g nemetal X în aer, rezultând 73,333 g oxid. Să se determine echivalentul lui X și formula chimică a oxidului.

Rezolvare

Masa oxigenului folosit în ardere este $73,333 - 20 = 53,333$ g. Cunoscînd că echivalentul oxigenului are valoarea 8 construim proporția:

$$\frac{8}{E_X} = \frac{53,333}{20} \Rightarrow E_X = 3$$

$$E_X = \frac{m_X}{a}$$

unde: m_X este masa atomică a nemetalului X;
 a — valența nemetalului X.

De aici rezultă: $\frac{m_X}{a} = 3 \Rightarrow m_X = 3a$.

Discuție: $a=1$ $m_X=3$
 $a=2$ $m_X=6$ nu convin problemei
 $a=3$ $m_X=9$
 $a=4$ $m_X=12 \Rightarrow X = \text{carbonul (C)}$
 $a=5$ $m_X=15$ oxidul fiind CO_2 unde valența carbonului este 4.
ș.a.m.d.

Probleme propuse

1. Calculați echivalenții următoarelor substanțe: SO_2 , CO_2 , H_2CO_3 , HCl , Na_3PO_4 , MgSO_4 , AgNO_3 , Cu(OH)_2 , CuCl , CaO .

R: echivalenții sînt în ordine: 16; 11; 31; 36,5; 54,667; 60; 170; 49; 99,5; 28.

2. O halogenură ferică conține 12,816% Fe. Calculați în două moduri echivalentul gram al halogenului și scrieți formula chimică a combinației respective.

R: $E=127$; FeI_3 .

3. 468 g carbonat metalic conține 36 echivalenți gram de oxigen. Știind că molecula carbonatului este formată din 14 atomi să se determine echivalentul metalului și formula chimică a carbonatului.

R: $E=9$; $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$.

1.1.5. LEGEA LUI AVOGADRO

Accastă lege a fost enunțată inițial sub formă de ipoteză de către A. Avogadro în anul 1811. Ea arată că:

— volume egale de gaze, la aceeași temperatură și aceeași presiune, conțin același număr de molecule. Cu ajutorul legii lui Avogadro se poate determina volumul molar (al unei molecule gram de gaz):

— volumul ocupat de o moleculă-gram de orice gaz, la 0°C și 760 mm Hg, este de 22,414 l. El se numește *volum molar* sau *volum molecular*.

O moleculă-gram din orice gaz, la 0°C și 760 torr conține $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule. Această valoare se notează N_0 și se numește *numărul lui Avogadro* ($N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ molecule). De fapt, numărul lui Avogadro N_0 este numărul de atomi cuprinși exact în 12 g izotop* ^{12}C . Cu ajutorul numărului lui Avogadro a fost definită noțiunea de mol: „o cantitate de substanță care conține N_0 unități de structură (molecule, atomi, ioni etc.)“.

Pentru că elementele sînt formate din amestecuri de izotopi, masele lor atomice sînt fracționare (zecimale), anexa 1. Cunoscînd compoziția procentuală %: C_1 [%], C_2 [%], C_3 [%] ... C_n [%] a izotopilor $I_1, I_2 \dots I_n$ într-un element, masa atomică M a elementului se calculează cu formula:

$$M = C_1 \% M_{I_1} + C_2 \% M_{I_2} + \dots + C_n \% M_{I_n}.$$

Probleme rezolvate

1. Cîte molecule și atomi conține cîte un litru din gazele: O_2 , SO_2 , CO_2 și N_2 .

Rezolvare

$$\begin{aligned} \text{Numărul de molecule} &= \frac{\text{volum}}{22,4} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = \frac{1}{22,4} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = \\ &= 2,689 \cdot 10^{22} \text{ molecule} \end{aligned}$$

$$\text{Atomi în } \text{O}_2, \text{N}_2 = 2,689 \cdot 10^{22} \cdot 2 = 5,378 \cdot 10^{22} \text{ atomi.}$$

$$\text{Atomi în } \text{SO}_2, \text{CO}_2 = 2,689 \cdot 10^{22} \cdot 3 = 8,067 \cdot 10^{22} \text{ atomi.}$$

2. Prin fierbere se evaporă un mol de apă lichidă, volumul acesteia crescînd de n ori. Ce valoare are n ?

Rezolvare

Un mol de apă lichidă cîntărește: 18 g.

$$\text{Volumul apei lichide} = \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18 \text{ cm}^3 = 0,018 \text{ l.}$$

Volumul apei după evaporare va fi: 22,4 l.

$$\text{Raportul: } \frac{\text{vol. apă după evap.}}{\text{vol. apă lichidă}} = \frac{22,4 \text{ l}}{0,018 \text{ l}} = 1244,444$$

n are deci valoarea aproximativă: $n \cong 1245$ ori.

* Izotopii sînt specii de atomi care au același număr atomic (de ordine) dar mase atomice diferite (anexa 2).

3. Cum se culeg următoarele gaze: O_2 , N_2 , CH_4 , SO_2 , NO_2 și CO cu vase cu gura în sus sau cu vase cu gura în jos. Se dă $M_{aer}=28,96$.

Rezolvare

$$\rho_{aer} = \frac{M_{aer}}{22,4} = \frac{28,96}{22,4} = 1,293 \text{ g/l.}$$

Dacă $\rho_{gas} > \rho_{aer}$ atunci gazul este mai greu decât aerul, deci va tinde să coboare; de aceea se va culege în vase cu gura în sus.

Dacă $\rho_{gas} < \rho_{aer}$ atunci gazul este mai ușor decât aerul și va tinde să urce; de aceea se va culege în vase cu gura în jos.

$$\rho_{O_2} = \frac{32}{22,4} = 1,428 \text{ g/l}$$

$$\rho_{N_2} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ g/l}$$

$$\rho_{CH_4} = \frac{16}{22,4} = 0,714 \text{ g/l}$$

$$\rho_{SO_2} = \frac{64}{22,4} = 2,857 \text{ g/l}$$

$$\rho_{NO_2} = \frac{46}{22,4} = 2,053 \text{ g/l}$$

$$\rho_{CO} = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ g/l.}$$

$\rho_{O_2}, \rho_{NO_2} > \rho_{aer} \Rightarrow$ se vor culege cu vase cu gura în sus.

$\rho_{N_2}, \rho_{CH_4}, \rho_{SO_2}, \rho_{CO} < \rho_{aer} \Rightarrow$ se vor culege cu vase cu gura în jos

$$\text{Pentru că: } \frac{\rho_i}{\rho_{aer}} = \frac{\frac{M_i}{22,4}}{\frac{M_{aer}}{22,4}} = \frac{M_i}{M_{aer}} = \frac{M_i}{28,96},$$

problema se mai poate rezolva și numai prin simpla comparare a maselor moleculare a gazelor de cules. Astfel, gazele cu $M < 28,96$ se vor culege cu vase cu gura în jos, iar gazele cu $M > 28,96$ se vor culege cu vase cu gura în sus.

4. Un amestec de gaze conține în procente de greutate: 25% H_2 , 20% CH_4 și 55% CO_2 . Care este masa moleculară medie și densitatea față de aer a amestecului.

Rezolvare

Pentru a calcula masa moleculară medie a amestecului gazos se aplică formula:

$$\bar{M} = \frac{X_1}{100} M_1 + \frac{X_2}{100} M_2 + \frac{X_3}{100} M_3 + \dots + \frac{X_n}{100} M_n$$

în care: \bar{M} este masa moleculară medie a amestecului;

X_n — procentul volumic de component n ;

M_n — masa moleculară a componentului n .

Trebuie să aflăm compoziția volumică a gazului. Aceasta se determină astfel:

$$\text{vol H}_2 = \frac{25}{2} \cdot 22,4 = 280 \text{ l} \quad \% \text{ vol H}_2 = \frac{280}{336} = 83,333 \%$$

$$\text{vol CH}_4 = \frac{20}{16} \cdot 22,4 = 28 \text{ l} \quad \% \text{ vol CH}_4 = 8,333 \%$$

$$\text{vol CO}_2 = \frac{55}{44} \cdot 22,4 = 28 \text{ l} \quad \% \text{ vol CO}_2 = 8,333 \%$$

$$\text{Total l amestec} = 336 \text{ l}$$

$$\bar{M} = \frac{83,333}{100} \cdot 2 + \frac{8,333}{100} \cdot 16 + \frac{8,333}{100} \cdot 44 = 1,667 + 1,333 + 3,667 = 6,667$$

$$d_{\text{aer}} = \frac{\bar{M}}{M_{\text{aer}}} = \frac{6,667}{28,96} = 0,2302.$$

5. Amestecul a n gaze de mase moleculare M_1, M_2, \dots respectiv M_n conține în procente volumetrice: $a_1\%$ gaz cu M_1 , $a_2\%$ gaz cu M_2 , ... respectiv $a_n\%$ gaz cu M_n . Determinați formulele pentru calculul compoziției procentuale în greutate, masei moleculare medii \bar{M}_{mediu} și d_{aer} a amestecului celor n gaze.

Rezolvare

Pentru calculul compoziției procentuale în greutate trebuie să aflăm \bar{M}_{mediu} .

$$\bar{M}_{\text{mediu}} = \frac{a_1}{100} \cdot M_1 + \frac{a_2}{100} \cdot M_2 + \dots + \frac{a_n}{100} \cdot M_n$$

Suplimentar mai cunoaștem că: $a_1 + a_2 + \dots + a_n = 100$

$$\% \text{ gaz cu } M_K = \frac{\frac{a_K}{100}}{\bar{M}_{\text{mediu}}}; \quad K=1, 2, \dots, n$$

$$d_{\text{aer}} = \frac{\bar{M}_{\text{mediu}}}{M_{\text{aer}}} = \frac{\bar{M}_{\text{mediu}}}{28,96}$$

6. Clorul este un amestec de izotopi în proporțiile: 75,4 % ^{35}Cl și 24,6 % ^{37}Cl . Care este masa moleculară a clorului?

Rezolvare

$\frac{75,4}{100} \cdot 35 + \frac{24,6}{100} \cdot 37 = 26,39 + 9,102 = 35,492$ este masa atomului gram de clor.

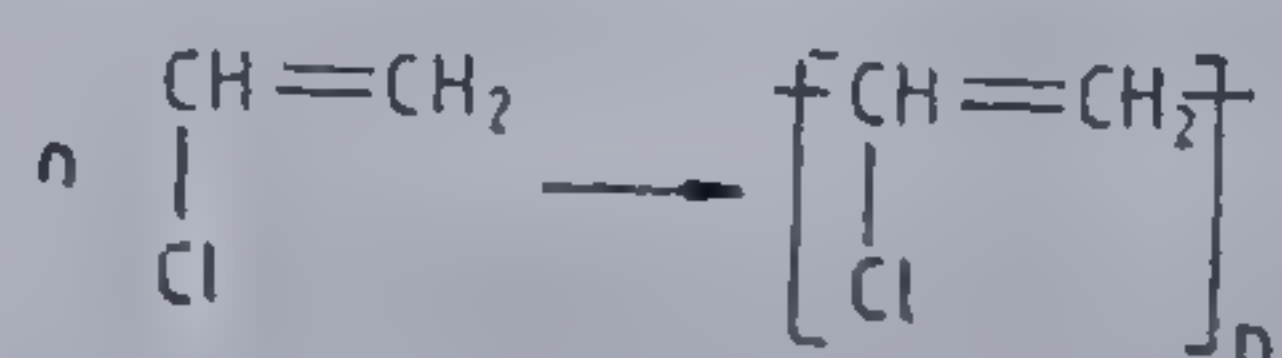
Masa moleculei gram de clor va fi: $35,492 \cdot 2 = 70,984 \cong 71$.

7. Cît cîntărește un atom de S și o macromoleculă de PVC (de masă moleculară medie 70 500)?

Rezolvare

$$m_S = \frac{32}{6,023 \cdot 10^{23}} = 5,313 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

PVC-ul este un polimer care provine din polimerizarea clorurii de vinil:



$$m_{\text{PVC}} = \frac{70\,500}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,1705 \cdot 10^{-19} \text{ g.}$$

Probleme propuse

1. Ce volum (l) au 20 kg SO_3 ?

R: 5 600 l.

2. Care este masa moleculară a oxigenului știind că el este un amestec de izotopi ce conține: 99,76 % ^{16}O ; 0,04 % ^{17}O și 0,2 % ^{18}O .

R: 32,0088.

3. Un amestec gazos ternar conține în procente de greutate: 14 % CO_2 ; 15 % CO și 71 % SO_3 . Care este densitatea și densitatea relativă la hidrogen a amestecului ternar.

R: 2,5636; 28,7127.

4. Care este masa unei macromolecule de polistiren de masă moleculară medie 100 000?

R: $1,6603 \cdot 10^{-19} \text{ g.}$

5. 70,56 ml trioxid gazos cîntărește 0,252 g. Care este formula chimică a trioxidului și densitatea acestuia?

R: SO_3 ; 3,5714 g/l.

6. Densitatea unui amestec binar de O_2 și O_3 este 1,5625 g/l. Care este compoziția procentuală în volume și în greutate a amestecului binar?

R: % vol: 81,25% O_2 și 18,75% O_3 ; % greut: 86,667% O_2 și 13,333% O_3 .

7. Care este volumul specific (litri/gram) al unui gaz cu densitatea față de oxigen 1.

R: 1,4286 l/g.

8. Cîte molecule și cîți atomi se găsesc într-un litru de etenă?

R: $2,6888 \cdot 10^{22}$ molecule; $1,6133 \cdot 10^{23}$ atomi.

1.1.6. LEGILE GAZELOR IDEALE

a. LEGEA BOYLE-MARIOTTE. A fost formulată în 1662 de *R. Boyle* și în mod independent în 1679 de *E. Mariotte* și stabilește că: „la temperatură constantă, volumul unei mase determinate de gaz este invers proporțional cu presiunea sub care se află gazul”.

Cînd ne referim la o singură stare a gazului, relația prin care se exprimă această lege este următoarea:

$$p = \frac{k}{V}$$

unde: p este presiunea gazului;

V — volumul gazului;

k — constantă de proporționalitate care depinde de masa gazului și de unitățile de măsură folosite.

Această relație este de forma: $y = \frac{a}{x}$ și se reprezintă grafic printr-o hiperbolă echilaterală ale cărei extremități tind asimptotic spre cele două axe de coordonate ca în figura 1.1.

Curbele de tipul celei prezentate în figura 1.1 se numesc *izoterme* (în limba greacă: isos=egal; thermos=cald).

În figura 1.2 sînt redată izotermele p - V ale unui gaz ideal la temperaturi diferite T_1 , T_2 și T_3 care se găsesc între ele în relația:

$$T_1 < T_2 < T_3.$$

Din reprezentare se observă că cu cît temperatura este mai mare cu atît izoterma p - V este mai depărtată de axele de coordonate.

Pentru gazul care trece prin mai multe stări în transformare legea stabilește că: „într-o transformare izotermă, produsul dintre presiunea și volumul unui gaz este constant”.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = p_3 V_3 = \dots = p_n V_n = k$$

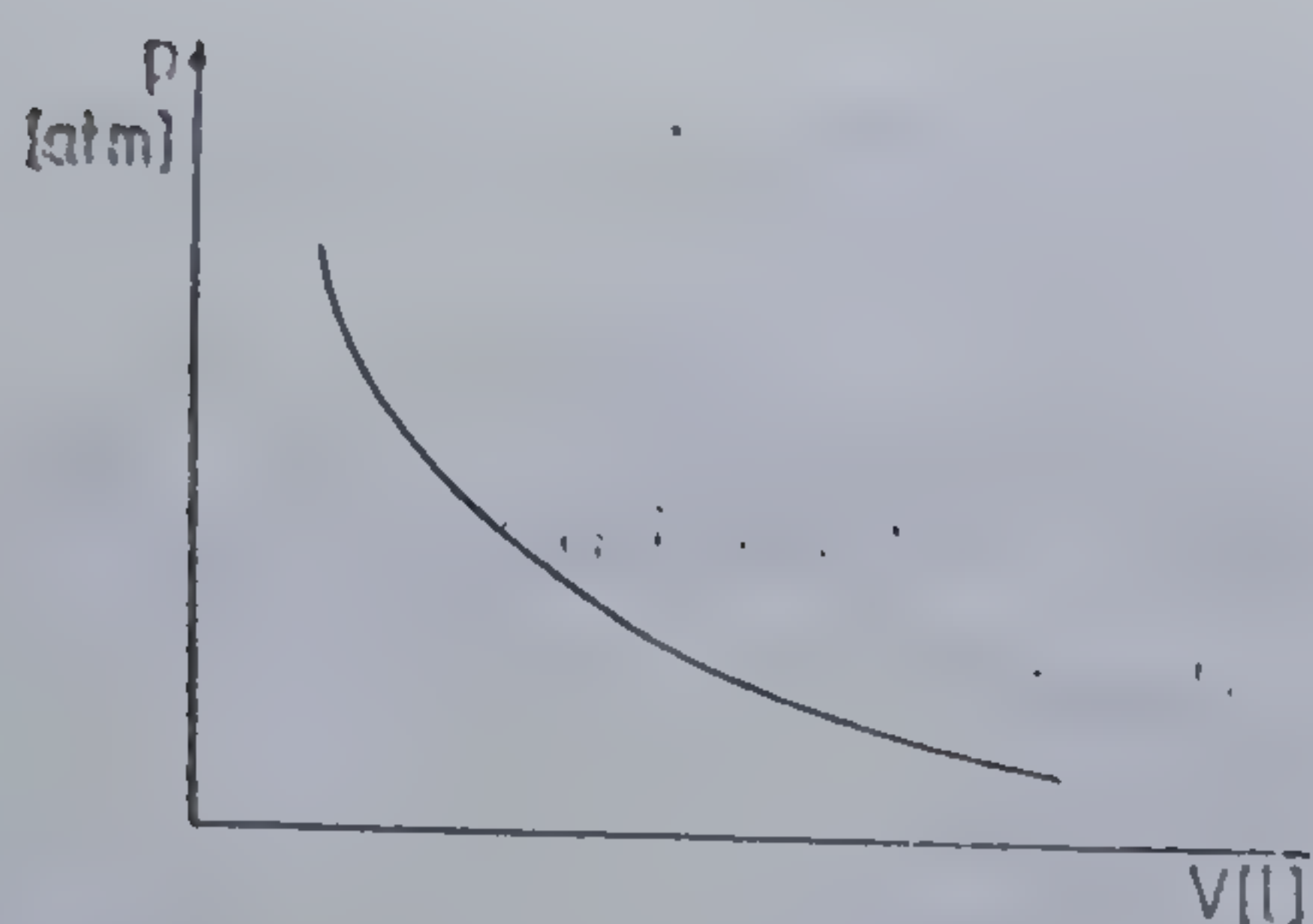


Fig. 1.1. Izoterma p — V a unui gaz ideal.

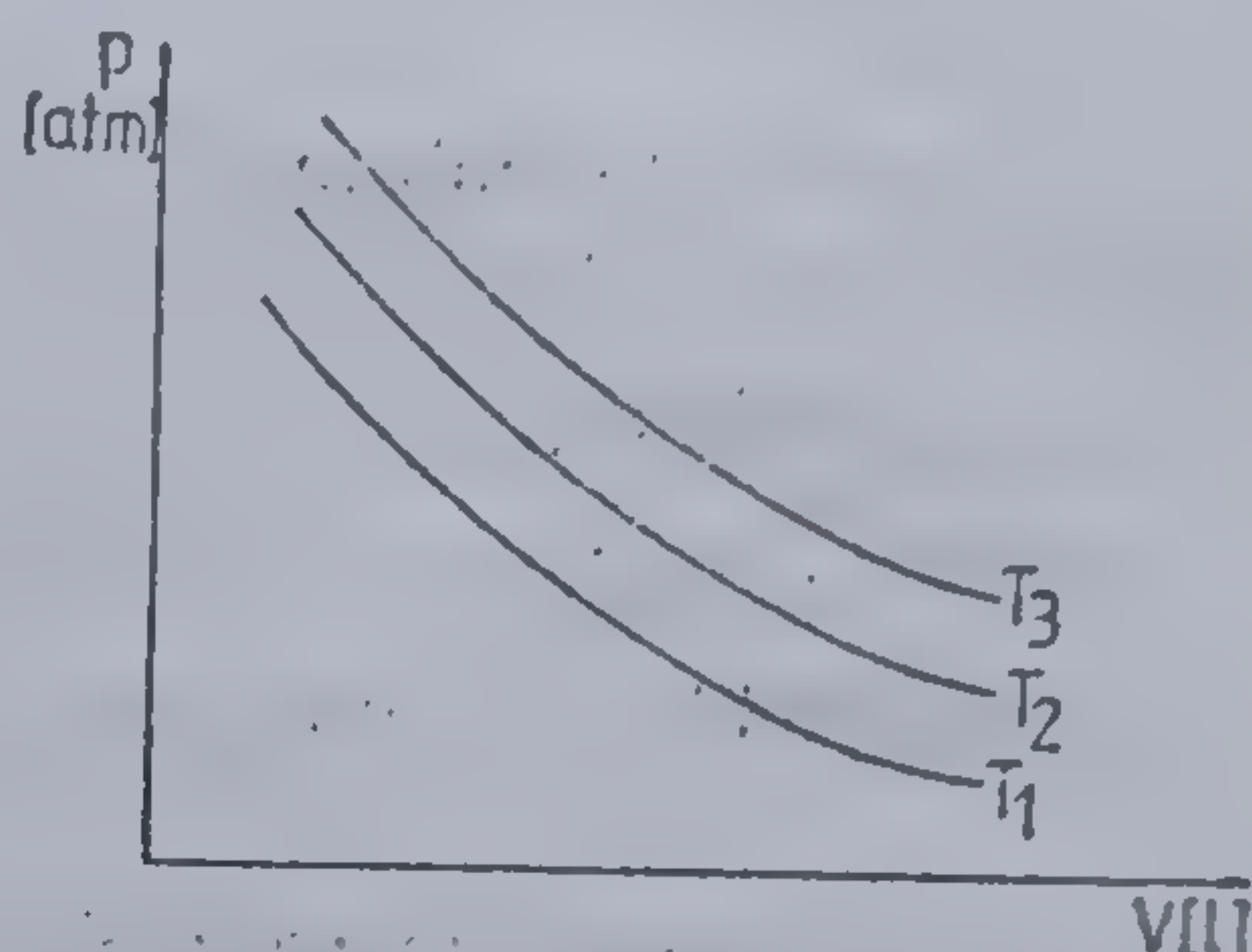


Fig. 1.2. Izoterme p — V ale unui gaz ideal pentru diferite temperaturi $T_1 < T_2 < T_3$.

Probleme rezolvate

1. Exprimați cu ajutorul legii Boyle-Mariotte relația ce există între p — presiunea la care se află un gaz și ρ — densitatea acestuia.

Rezolvare

Legea Boyle-Mariotte se scrie astfel:

$$pV = k \quad (1)$$

În care: p este presiunea la care se află gazul;

V — volumul gazului;

k — constantă.

Relația cu care se calculează densitatea unui gaz este următoarea:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ g/l} \quad (2)$$

În care: m este masa gazului care are volumul V ;

V — volumul gazului.

Din relația (2) $\Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$.

* Se ia în lucru M — masa moleculară a gazului atunci când V este 22,4 l conform legii lui Avogadro. Atunci pentru calculul densității unui gaz se folosește relația:

$$\rho = \frac{M}{22,4} \text{ g/l.}$$

Se înlocuiește V în relația (1) și rezultă:

$$p \cdot \frac{m}{\rho} = k \text{ sau } \frac{p}{\rho} = k \cdot m = k' \text{ (} m \text{ este const.)}$$

Deci: $p = k' \cdot \rho$, sau $\frac{p}{\rho} = \text{const.}$, respectiv: $\frac{p_1}{\rho_1} = \frac{p_2}{\rho_2} = \dots = \frac{p_n}{\rho_n} = k'$.

2. Într-o butelie cilindrică cu $H=2$ dm și $R=5$ cm se găsește oxigen la 2 atm. Câți torri măsoară presiunea în butelie dacă se mai introduc încă 7 litri O_2 , temperatura rămânând constantă.

Rezolvare

Aflăm volumul buteliei cilindrice, care va fi și volumul azotului la 2 atm și la presiunea p pe care trebuie să o calculăm.

$$V_{\text{cil}} = \pi R^2 H = \pi \cdot 0,05^2 \cdot 0,2 = 1,57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,57 \text{ l.}$$

Scriem relația prin care se exprimă legea Boyle-Mariotte.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

în care: p_1 este presiunea gazului în butelie;

V_1 — volumul buteliei;

p_2 — presiunea normală egală cu 1 atm;

V_2 — volumul gazului (O_2) din butelie în condiții normale.

$$2 \cdot 1,57 = 1 \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 3,14 \text{ l.}$$

Volumul gazului după suplimentare va fi: $V_s = 3,14 + 7 = 10,14$ l.

Presiunea p_x se calculează aplicînd legea Boyle-Mariotte:

$$p_x V_1 = p_2 \cdot V_s \Rightarrow p_x = p_2 \cdot \frac{V_s}{V} = 1 \cdot \frac{10,14}{1,57} = 6,4586 \text{ atm.}$$

Știm că 1 atm = 760 torr. După transformare rezultă că presiunea după suplimentare a fost:

$$p_x = 6,4586 \cdot 760 = 4\,908,536 \text{ torr.}$$

3. 7 l etenă se găsește într-o butelie la 0,8 atm. a. Care va fi presiunea etenei (în torr) dacă volumul acesteia scade la 1 l; b. Ce volum de brom la presiunea de 7 atm este necesar pentru transformarea etenei din butelie în compus dihalogenat?

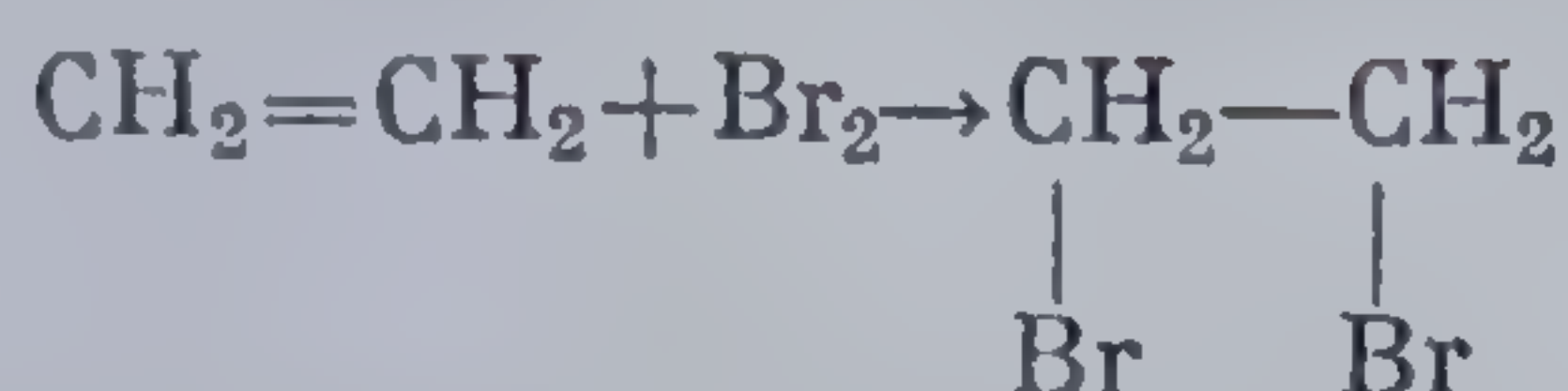
Rezolvare

a. Aplicînd legea Boyle-Mariotte calculăm presiunea etenei:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$7 \cdot 0,8 = p_2 \cdot 1 \Rightarrow p_2 = 5,6 \text{ atm} = 4\,256 \text{ torr}$$

b) Ecuația reacției cu Br_2 este:



După cum se vede 1 volum de etenă reacționează cu 1 volum de Br_2 . Deci volumul de brom (în c.n) va fi egal cu volumul de etenă în c.n. introdus pentru transformare care se calculează astfel:

$$p_1 V_1 = p_0 V_0$$

$$7 \cdot 0,8 = 1 \cdot V_0 \Rightarrow V_0 = 5,6 \text{ l Br}_2.$$

Se calculează volumul de Br_2 la 7 atm:

$$7 \cdot V_x = 1,56 \Rightarrow V_x = 0,8 \text{ l Br}_2.$$

4. O incintă de oțel de volum 50 l, conține azot la 200 atm. Câți litri de azot în condiții normale trebuie să se scoată din incintă, pentru ca manometrul să indice o scădere a presiunii de 100 de ori?

Rezolvare

Se aduce în condiții normale azotul din incinta de oțel:

$$p_1 V_1 = p_0 V_0$$

$$200 \cdot 50 = 1 \cdot V_0 \Rightarrow V_0 = 10\,000 \text{ l.}$$

La presiunea: $200/100 = 2$ atm, azotul rămas în incintă are volumul:

$$p_2 V_2 = p_0 V'_0$$

$$2 \cdot 50 = 1 \cdot V'_0 \Rightarrow V'_0 = 100 \text{ l.}$$

Volumul de azot scos din incintă este diferența:

$$V_0 - V'_0 = 10\,000 - 100 = 9\,900 \text{ l N}_2.$$

5. Densitatea unui gaz la presiunea de 10 atm este 0,756 g/l. Care este densitatea lui dacă presiunea scade cu 17%?

Rezolvare

Aplicăm forma particulară a legii Boyle-Mariotte pe care am dedus-o în exemplul 1:

$$\frac{p_1}{\rho_1} = \frac{p_2}{\rho_2}$$

$$p_2 = 10 - \frac{17}{100} 10 = 8,3 \text{ atm}$$

$$\frac{10}{0,756} = \frac{8,3}{\rho_2} \Rightarrow \rho_2 = 0,627 \text{ g/l.}$$

6. Într-un rezervor cilindric se găsesc 18,47 kg aer (20% vol O_2 și 80% vol. N_2) la 15 atm. Se scoate din rezervor o anumită cantitate de gaz în scopul combustionării a x litri etenă, presiunea în rezervor scăzând astfel la 10 atm.

Calculați cantitatea de aer rămas în rezervor și valoarea lui x .

Rezolvare

Pentru a afla cantitatea de aer rămas în rezervor urmărim raționamentul:

15 atm 18,47 kg aer

10 atm a

$a = 12,313$ kg aer.

Cantitatea de aer folosită la combustie este: $18,47 - 12,313 = 6,157$ kg.

Trebuie să aflăm volumul de oxigen din cele 6,157 kg aer. Pentru aceasta aflăm mai întâi masa moleculară medie \bar{M} a aerului:

$$\bar{M} = \frac{20}{100} \cdot 32 + \frac{80}{100} \cdot 28 = 28,8.$$

Aerul are deci densitatea: $\bar{\rho} = \frac{28,8}{22,4} = 1,2857$ kg/m³.

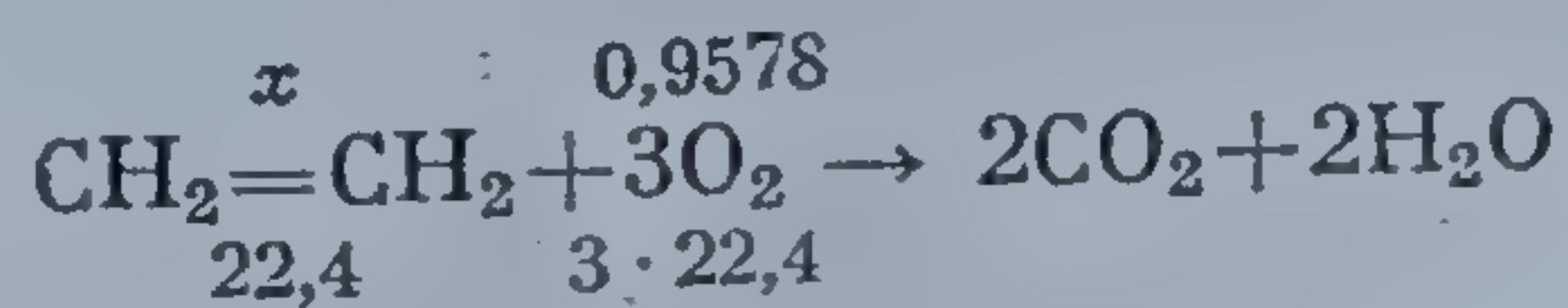
Volumul aerului necesar la combustie va fi:

$$V_{aer} = \frac{6,157}{1,2857} = 4,789 \text{ m}^3$$

Volumul O_2 consumat în combustie:

$$V_{O_2} = 4,789 \frac{20}{100} = 0,9578 \text{ m}^3.$$

Ecuația reacției de combustie a etenei este:



$$x = 0,31927 \text{ m}^3 = 319,27 \text{ l.}$$

7. Într-un balon de volum 5 l se găsește amoniac la presiunea de 6 atm. Se pune în legătură acest balon cu un alt balon care conține aer la presiune atmosferică și de capacitate identică cu primul, printr-un tub de volum neglijabil. Să se calculeze: a) care este noua presiune; b) masa, masa molară medie și densitatea față de hidrogen a gazului final.

Rezolvare

a) Aducem gazele din cele două baloane, în condiții normale:

$$p_1 V_1 = p_0 V_0$$

$$6 \cdot 5 = 1 \cdot V_0 \Rightarrow V_0 = 30 \text{ l NH}_3 \text{ în primul balon}$$

$$p_1' V_1 = p_0 V_0'$$

$$1 \cdot 5 = 1 \cdot V_0' \Rightarrow V_0' = 5 \text{ l aer în al doilea balon}$$

$$V_{0 \text{ total}} = V_0 + V_0' = 35 \text{ l gaz (în condiții normale).}$$

$$P_{\text{final}} \cdot V = p_0 V_{0 \text{ total}}$$

$$P_{\text{final}} \cdot 10 = 1 \cdot 35$$

$$P_{\text{final}} = \frac{35}{10} = 3,5 \text{ atm.}$$

Deci noua presiune este de 3,5 atm.

b) Masa moleculară medie a aerului se calculează astfel:

$$\bar{M} = \frac{20}{100} \cdot 32 + \frac{80}{100} \cdot 28 = 28,8.$$

Calculăm masa gazului final astfel:

$$\text{— masa NH}_3 \text{ din primul balon} = \frac{30}{22,4} \cdot 17 = 22,768 \text{ g NH}_3;$$

$$\text{— masa aer din al doilea balon} = \frac{5}{22,4} \cdot 28,8 = 6,428 \text{ g aer}$$

$$\text{masa gazului final} = 29,196 \text{ g.}$$

Gazul final conține: 30 l NH₃

$$5 \text{ l aer} \begin{cases} 1 \text{ l O}_2 \\ 4 \text{ l N}_2 \end{cases}$$

Compoziția: (% vol) gazului final va fi:

$$\frac{30}{35} = 85,714\% \text{ NH}_3$$

$$\frac{1}{35} = 2,857\% \text{ O}_2$$

$$\frac{4}{35} = 11,429\% \text{ N}_2.$$

$$\bar{M}_{\text{gaz final}} = \frac{85,714}{100} \cdot 17 + \frac{2,857}{100} \cdot 32 + \frac{11,429}{100} \cdot 28 = 18,6857$$

$$d_{\text{H}_2} = \frac{\bar{M}_{\text{gaz final}}}{M_{\text{H}_2}}$$

$$d_{\text{H}_2} = \frac{18,6857}{2} = 9,343.$$

8. Într-o butelie vidată de volum 10 l se introduce 500 g amestec de azot și hipoazotidă care conține 40% vol. azot. a) Care este presiunea în butelie; b) care este volumul (în c.n.) gazului după trecerea prin soluție de NaOH?

Rezolvare

a) Trebuie să aflăm compoziția (% greut.) amestecului de azot și hipoazotidă.

Compoziția % greut.

$$\frac{40}{22,4} \cdot 28 = 50 \text{ g N}_2$$

$$28,866\% \text{ N}_2$$

$$\frac{60}{22,4} \cdot 46 = 123,2143 \text{ g NO}_2$$

$$71,134\% \text{ NO}_2$$

$$g \text{ amestec} = 173,2143 \text{ g}$$

$$500 \text{ g amestec (N}_2 + \text{NO}_2) \text{ conțin: } \begin{cases} 144,33 \text{ g N}_2 \\ 355,67 \text{ g NO}_2 \end{cases}$$

Volumul (în c.n.) celor 500 g amestec este:

$$\frac{144,33}{28} \cdot 22,4 = 115,464 \text{ l N}_2$$

$$\frac{355,67}{46} \cdot 22,4 = 173,196 \text{ l NO}_2$$

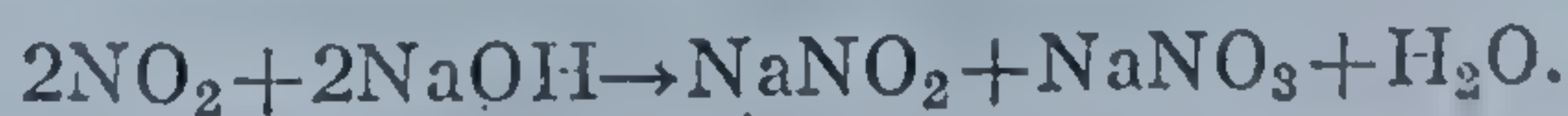
$$\text{Total: } 288,66 \text{ l.}$$

Pentru a afla presiunea din butelie aplicăm legea Boyle-Mariotte:

$$p_1 V_1 = p_0 V_0$$

$$p_1 \cdot 10 = 1 \cdot 288,66 \Rightarrow p_1 = 28,866 \text{ atm.}$$

b) NO₂ — reacționează cu NaOH astfel:



Deci, după trecerea prin soluția de NaOH a amestecului gazos, va reacționa NO₂-ul din amestec — va rămâne nereacționat azotul cu volumul calculat mai înainte 115,464 l N₂.

9. Într-un vas închis se găsește un amestec echimolar de CO și Cl₂ la temperatura de 100°C și presiunea de 12 atm. Să se determine:

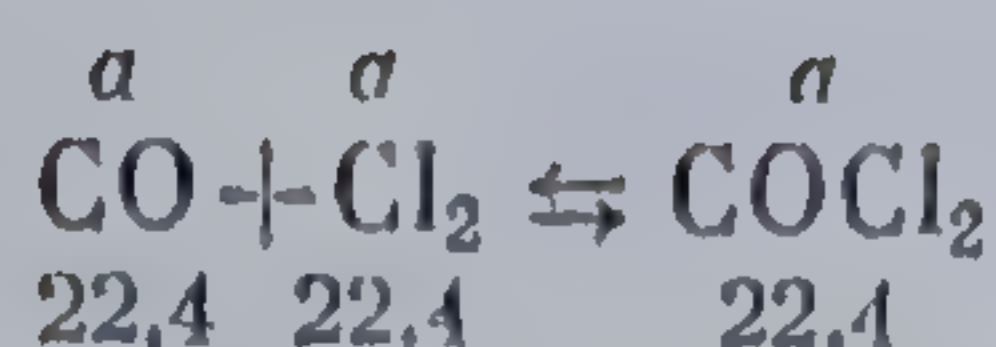
a) care va fi presiunea în vas după reacție la temperatura inițială dacă amestecul final conține 75% vol. fosgen;

b) compoziția procentuală în greutate a amestecurilor inițial și final.

Rezolvare

a) Considerăm în amestecul inițial 1 l CO și 1 l Cl₂.

După reacție:



unde: a este volumul de CO și respectiv de Cl_2 reacționat.

Vor rămâne în vas:

$$\begin{array}{rcl} 1-a \text{ l CO} & 1 \text{ CO} = 1 - 0,857 = 0,143 \text{ l CO} \\ 1-a \text{ l Cl}_2 & 1 \text{ Cl}_2 = 1 - 0,857 = 0,143 \text{ l Cl}_2 \\ a \text{ l COCl}_2 & & 0,857 \text{ l COCl}_2 \\ \hline \text{Volum amestec} = 2-a \text{ l} & \text{Total:} & 1,143 \text{ l.} \end{array}$$

Trebuie să aflăm pe a : $\frac{a}{2-a} = 0,75 \Rightarrow a = 0,857 \text{ l.}$

În incintă am avut inițial: 2 V l gaze

în final: $1,143 \text{ V l gaze.}$

Aplicăm legea: $p_1 V_1 = p_2 V_2 \Leftrightarrow 12 \cdot 2 \text{ V} = p_2 \cdot 1,143 \text{ V} \Rightarrow p_2 \cong 21 \text{ atm.}$

b) Compoziția (% greutate) amestecurilor va fi:

— pentru amestecul inițial:

$$\begin{array}{rcl} & \text{Compoziția \% greut.} & \\ \text{CO: } \frac{50}{22,4} \cdot 28 = 62,5 \text{ g CO} & \frac{62,5}{220,982} = 28,283\% \text{ CO} & \\ \text{Cl}_2: \frac{50}{22,4} \cdot 71 = 158,482 \text{ g Cl}_2 & & 71,717\% \text{ Cl}_2 \\ \hline & 220,982 \text{ g amestec} & \end{array}$$

— pentru amestecul final

Compoziția % vol a amestecului final este următoarea:

$$\begin{array}{rcl} \frac{0,143}{1,143} = 12,5\% \text{ CO} & & \\ & 12,5\% \text{ Cl}_2 & \\ & 75\% \text{ COCl}_2 & \\ \text{CO: } \frac{12,5}{22,4} \cdot 28 = 15,625 \text{ g} & & \\ \text{Cl}_2: \frac{12,5}{22,4} \cdot 71 = 39,62 \text{ g} & & \\ \text{COCl}_2: \frac{75}{22,4} \cdot 99 = 331,473 \text{ g} & & \\ \hline \text{TOTAL} & = 386,718 \text{ g amestec.} & \end{array}$$

Deci compoziția % greutate a amestecului final va fi

$$\frac{15,625}{386,718} \cdot 100 = 4,041\% \text{ CO}$$

$$10,245\% \text{ Cl}_2$$

$$85,714\% \text{ COCl}_2.$$

Probleme propuse

1. Un gaz are $\rho = 0,7143 \text{ g/l}$. În aceleași condiții de temperatură și presiune etena are $\rho = 1,25 \text{ g/l}$ și hipoazotida are $\rho = 2,0536 \text{ g/l}$.

Determinați masa moleculară a gazului în trei moduri diferite.

R: 16.

2. Densitatea unui gaz la 126 torri și 0°C este $0,207 \text{ g/l}$. Care este densitatea lui în condiții normale?

R: $1,25 \text{ g/l}$.

3. Dintr-o butelie cu volumul de 1 m^3 se scot 100 l CO care se folosesc la obținerea fosgenului. La început presiunea din butelie a fost $1,5 \text{ atm}$. Să se calculeze: a) cât devine presiunea în butelie; b) care este cantitatea (în g și litri) de fosgen rezultată.

R: a) $1,4 \text{ atm}$; b) $441,964 \text{ g}$; 100 l .

4. Pentru a atinge presiunea de 10 atm într-o incintă de volum 7 l se introduc încă $117,5 \text{ g}$ anhidridă sulfuroasă. Care a fost presiunea inițială?

R: $4,125 \text{ atm}$.

5. Într-o bombă calorimetrică se găsește un amestec stoichiometric de metan și aer la presiunea de 3 atm și $t = 0^\circ\text{C}$. Care va fi presiunea în bombă (la aceeași temperatură) după combustie?

R: $2,4545 \text{ atm}$.

6. Se amestecă 12 l oxid de carbon la presiunea 1447 mmHg cu 27 l H_2 luat la presiunea $683,3 \text{ mmHg}$. Cât devine presiunea într-o incintă nevidată de volum 30 l în care se introduce acest amestec?

R: $1953,77 \text{ torr}$.

b. LEGEA GAY-LUSSAC. A fost enunțată de Gay-Lussac în anul 1802.

Din studiul dilatării gazelor la presiune constantă, el a stabilit că toate gazele se dilată în mod egal — au același coeficient de dilatare α_v — spre deosebire de lichide și solide. Gazele se dilată de trei ori mai mult decât lichidele și de 100 de ori mai mult decât solidele.

Coefficientul de dilatare al gazelor α_v este constant și independent de presiune, calculându-se cu relația:

$$\alpha_v = \frac{1}{273,16} \approx 3,667 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Legea dilatabilității izobare se enunță astfel: „la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz se mărește (sau se micșorează), pentru fiecare creștere (sau scădere) de 1°C , cu $1/273$ din volumul pe care îl ocupă la 0°C ”; sau: „coeficientul mediu de dilatare în volum a gazelor (α_v), între două temperaturi și la $p=\text{const.}$, este independent de natura gazului, de temperatură și de presiune”.

Matematic, legea este redată prin următoarea expresie:

$$V = V_0(1 + \alpha_v \cdot T)$$

în care: V este volumul final al gazului (la T);

V_0 — volumul inițial al gazului (la T_0);

T — numărul de grade cu care se modifică starea gazului;

$(1 + \alpha_v T)$ — binomul de dilatare a gazului.

Trecînd la o temperatură t_1 ($t_1 > t$), creșterea absolută a volumului ($V_1 - V$) este:

$$V_1 - V = V_0 \frac{T_1 - T}{273}$$

iar creșterea relativă a volumului (V_1/V):

$$\frac{V_1}{V} = \frac{273 + T_1}{273 + T} = \frac{T_1}{T} \quad \text{sau} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V}{T}$$

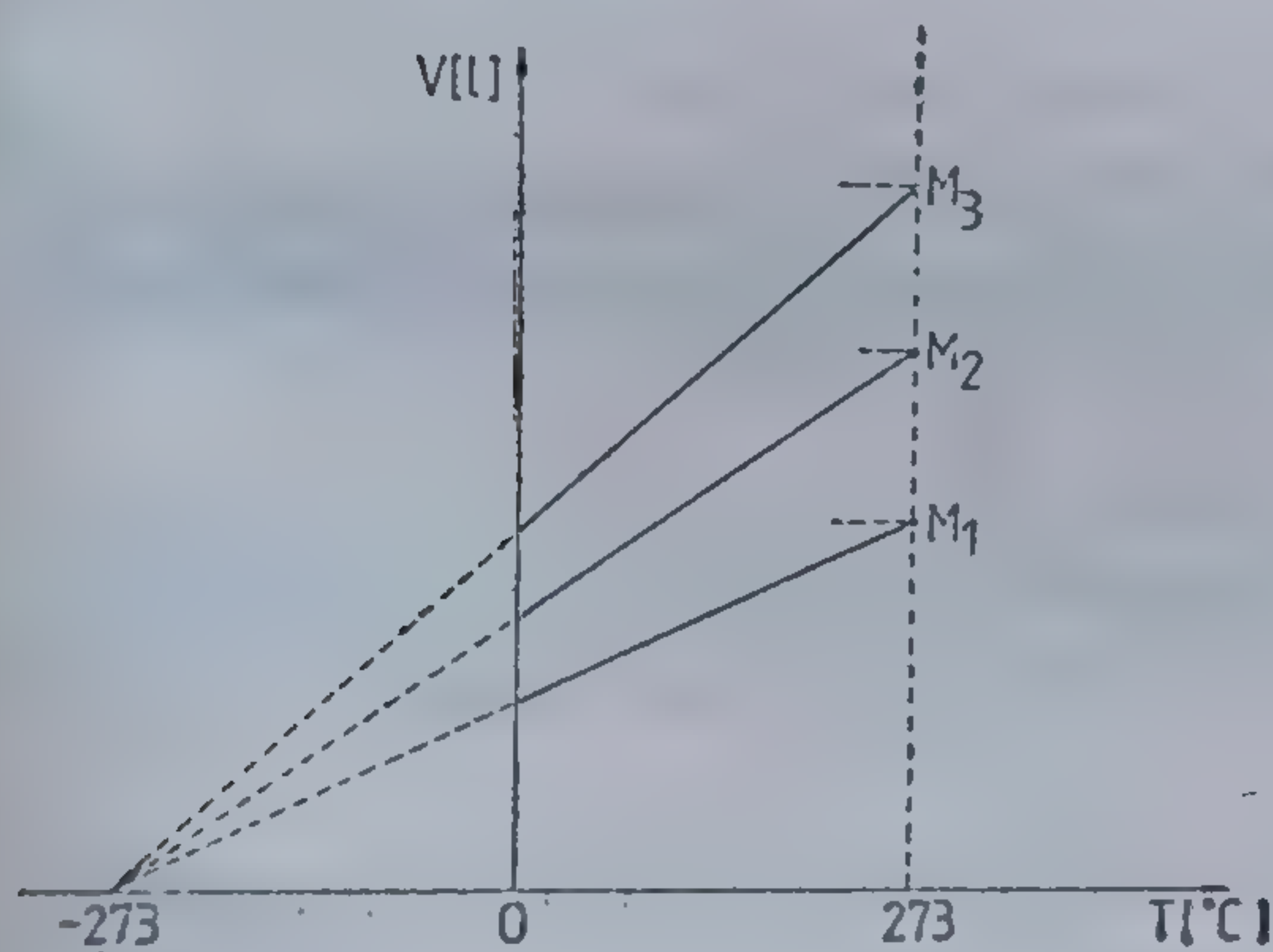


Fig. 1.3. Reprezentarea ecuației: $V = V_0(1 + \alpha_v \cdot T)$ pentru diferite mase de gaz $M_1 < M_2 < M_3$ (porțiunile punctate reprezintă domeniul în care gazul este în stare lichidă și nu se mai supune acestei legi).

Deci, la presiune constantă, volumul unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută:

$$\frac{V}{T} = k'; \quad k' = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a legii Gay-Lussac este o dreaptă care intersectează ordonata într-un punct ce corespunde valorii V_0 . O asemenea dreaptă se numește *izobară* (în limba greacă: barys=greu). În figura 1.3 este redată reprezentarea ecuației: $V = V_0(1 + \alpha_V T)$ pentru mase diferite de gaz $M_1 < M_2 < M_3$.

Din reprezentare se observă că pentru mase diferite de gaz rezultă o familie de drepte care intersectează ordonata în puncte diferite și se întâlnesc într-un punct pe abscisă corespunzător la $T = -273^\circ\text{C}$.

Probleme rezolvate

1. Calculați densitatea ρ a unui amestec echimolar de CO și CO_2 la 600°C dacă densitatea acestuia la $t^\circ\text{C}$ este de 1,7326 ori mai mare decât densitatea lui în condiții normale de temperatură și presiune. Care este valoarea lui t ?

Rezolvare

O formă particulară a legii Gay-Lussac este următoarea:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad \text{deci:} \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (1)$$

Calculăm masa molară medie a amestecului de CO și CO_2 . Un amestec echimolar de gaze conține un număr egal de moli din fiecare gaz component, deci și un volum egal din fiecare componentă. În cazul nostru avem doi componenți, deci amestecul va conține în % vol: 50% CO și 50% CO_2

$$\bar{M} = \frac{50}{100} \cdot 28 + \frac{50}{100} \cdot 44 = 36$$

$$\bar{\rho}_{0^\circ\text{C}} = \frac{36}{22,4} = 1,607 \text{ g/l}$$

$$\bar{\rho}_{t^\circ\text{C}} = 1,7326 \cdot 1,607 = 2,7843 \text{ g/l}$$

Aplicînd relația (1) obținem:

$$\frac{t+273}{273} = \frac{2,7843}{1,607} \Rightarrow t = 200^\circ\text{C}$$

iar densitatea la 600°C , respectiv $600 + 273 = 873^\circ\text{K}$ va fi:

$$\frac{873}{273} = \frac{\rho}{1,607} \Rightarrow \rho = 5,1389 \text{ g/l}$$

2. De cîte ori crește volumul unui gaz dacă acesta se încălzește de la 25°C la 250°C , presiunea rămînînd constantă.

Rezolvare.

Aplicăm legea Gay-Lussac:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{298}{523}$$
$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{523}{298} = 1,755 \text{ ori.}$$

Deci de 1,755 ori crește volumul gazului la încălzire.

3. Cu câte °C se modifică temperatura unui gaz dacă volumul lui crește cu 75%, presiunea rămânând constantă?

Rezolvare

Notăm cu V — volumul inițial al gazului în l;
 T — temperatura inițială a gazului în °K;

$$V_{final} = V + \frac{75}{100} \cdot V = 1,75V \text{ l.}$$

Scriem și în acest caz legea Gay-Lussac:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}; \quad \frac{V}{T} = \frac{1,75V}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{T \cdot 1,75 \cdot V}{V} = 1,75T.$$

Creșterea temperaturii va fi: $\Delta T = 1,75T - T = 0,75T^\circ\text{C}$.

4. Se amestecă două gaze: unul cu volumul de 400 l la temperatura 400°C și altul cu volumul de 800 l la temperatura 800°C. Care este temperatura la care trebuie răcit amestecul de gaze fără a se modifica presiunea, pentru ca în final volumul acestuia să fie de două ori mai mare ca volumul inițial al primului gaz.

Notă: gazele nu reacționează între ele la amestecare.

Rezolvare

Aducem volumele celor două gaze în condiții normale aplicând legea Gay-Lussac:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_{01}}{T_0}; \quad \frac{400}{673} = \frac{V_{01}}{273} \Rightarrow V_{01} = 162,2585 \text{ l}$$

$$\frac{V_2}{T_2} = \frac{V_{02}}{T_0}; \quad \frac{800}{1073} = \frac{V_{02}}{273} \Rightarrow V_{02} = 203,5415 \text{ l}$$

$$V_{0final} = 162,2585 + 203,5415 = 365,8 \text{ l}$$

$$\frac{V_{0final}}{T_0} = \frac{V_{final}}{T_{final}}; \quad \frac{365,8}{273} = \frac{2 \cdot 400}{T_{final}} \Rightarrow T_{final} \cong 597^\circ\text{K}$$
$$T_{final} \cong 324^\circ\text{C.}$$

Probleme propuse

1. Se umflă un balon pînă la volumul de 0,5 l, la 20°C el avînd greutatea 0,357 g. Care este densitatea gazului din balon la 60°C?

R: 1,591 g/l.

2. La 18°C o cantitate de gaz ocupă un volum de 18,4 l. Ce volum va avea aceeași cantitate de gaz la 197°C dacă presiunea este constantă la încălzirea gazului?

R: 29,718 l.

3. Determinați temperatura (în °C) la care volumul unui gaz se triplează.

R: 546°C.

4. Cîte grame de hidrogen se găsesc în 200 m³ hidrogen gazos la 500°K?

R: 9 750 g.

5. 100 l CO₂ la 900°C și 1 atm se obțin prin descompunerea termică totală a 100 g dolomită. Care a fost puritatea acesteia?

R: 95,588%.

c. LEGEA CHARLES. A fost descoperită de J. A. Charles în anul 1787 și se referă la variația presiunii unui gaz cu temperatura la volum constant. Ea stabilește că: „la volum constant, presiunea unui gaz crește sau descrește cu 1/273, din presiunea inițială, pentru fiecare grad de temperatură; sau: coeficientul termic al presiunii (α_p sau β), la volum constant, este egal cu coeficientul de dilatare în volum al aceluiasi gaz ($\alpha_p = \alpha_v$)”.

Relația matematică prin care se exprimă această lege este:

$$p = p_0(1 + \alpha_p \cdot T)$$

În care: p_0 este presiunea inițială, la T_0 ;

p — presiunea finală, la T ;

T — numărul de grade cu care se modifică starea gazului;

$(1 + \alpha_p \cdot T)$ — binomul de dilatare a gazului.

Dacă notăm cu p_1 presiunea gazului la T_1 atunci se poate scrie:

$$p_1 = p_0 + \frac{p_0}{273} \cdot T_1 = p_0 \frac{273 + T_1}{273}$$

sau:

$$p_1 = p_0 \frac{t_1}{273}, \quad \text{unde: } t_1 \text{ în } ^\circ\text{K.}$$

Pentru altă stare a gazului putem scrie relația:

$$p_2 = p_0 \frac{t_2}{273}$$

Ca urmare, se ajunge la relația:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{sau} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

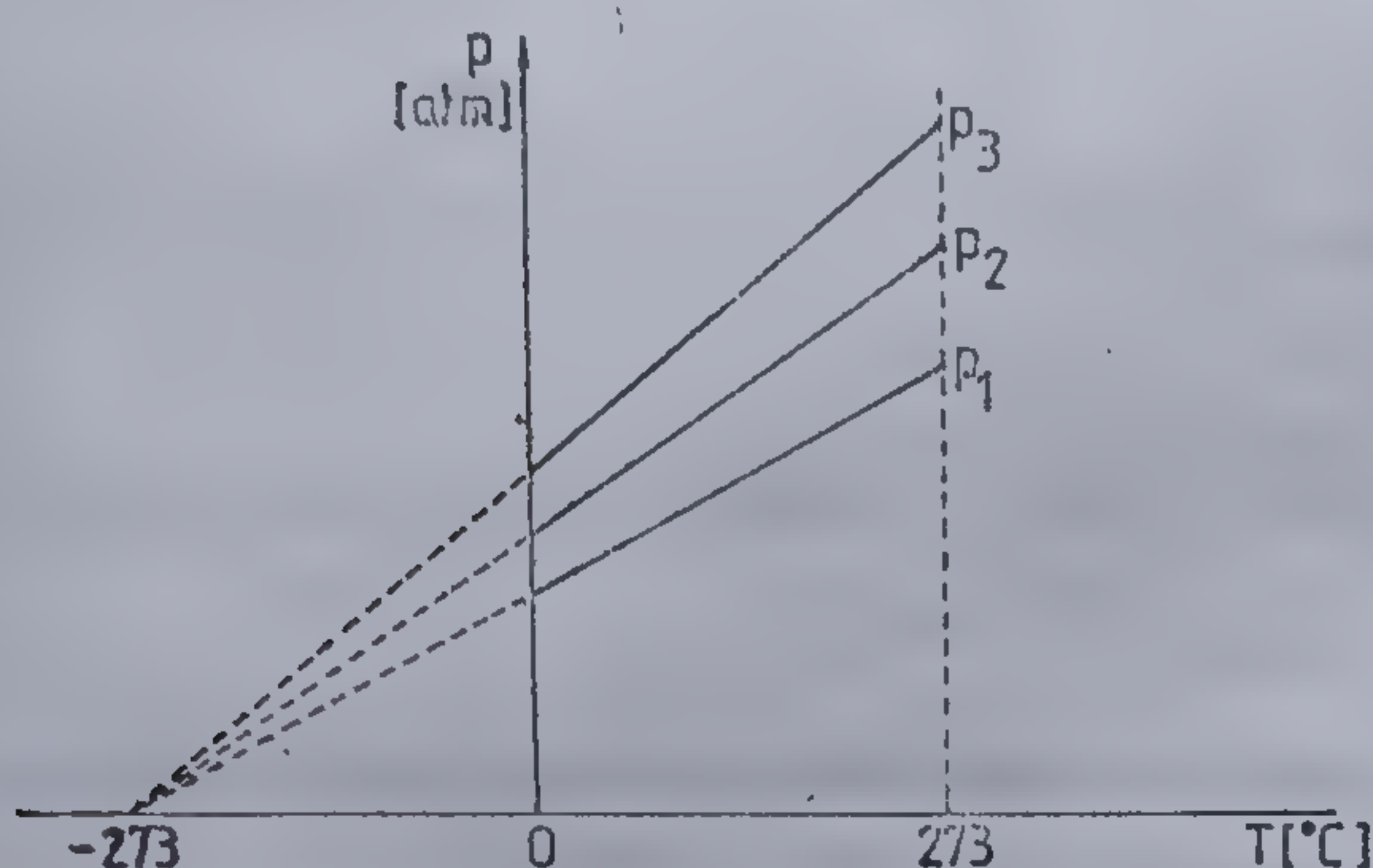


Fig. 1.4. Reprezentarea ecuației: $p = p_0(1 + \alpha_p T)$ pentru diferite presiuni ale gazului $p_1 < p_2 < p_3$.

Deci: la volum constant, presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporțional cu temperatura absolută

$$\frac{p}{T} = \text{const.}$$

Reprezentarea grafică a acestei legi este analoagă cu cea a legii Gay-Lussac, iar dreapta care intersectează ordonata în punctul ce corespunde valorii p_0 se numește *izocoră* (în limba greacă: core=spațiu).

Probleme rezolvate

1. Într-o incintă închisă se află un gaz la 30°C și 2 atm. Pînă la ce temperatură trebuie încălzită incinta pentru ca presiunea să devină 10 atm?

Rezolvare

Se aplică legea Charles:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}; \quad \frac{2}{303} = \frac{10}{T_2} \Rightarrow T_2 = 1515^\circ\text{K}$$

sau

$$T_2 = 1242^\circ\text{C.}$$

2. Un vas închis conține gaz la 6 atm și poate rezista pînă la comprimarea gazului la 20 atm. Considerînd că această comprimare se efectuează prin încălzire, să se determine temperatura la care explodează vasul.

Rezolvare

Se aplică legea lui Charles în forma:

$$p = p_0(1 + \alpha_p \cdot t)$$

$$20 = 6 \left(1 + \frac{t}{273} \right) \Rightarrow t = 637^\circ\text{C}.$$

3. Un gaz se încălzește (la $V = \text{cl}$) de la 17°C la 270°C . De câte ori îi crește presiunea?

Rezolvare

Notăție: p_0 — presiunea gazului la 17°C ;

p_1 — presiunea gazului la 270°C .

Aplicăm legea lui Charles:

$$\frac{p_0}{290} = \frac{p_1}{543} \Rightarrow p_1 = 1,8724 p_0.$$

Deci presiunea gazului va crește de 1,8724 ori.

4. Azotul se transportă în butelii de oțel la presiune de 20 atm, și temperatura -30°C . Dacă s-ar transporta la temperatura de 21°C , ce presiune s-ar măsura în butelii?

Rezolvare

Aplicăm legea lui Charles:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}; \quad \frac{20}{243} = \frac{p_2}{294} \Rightarrow p_2 = 24,198 \text{ atm}.$$

5. Un gaz la temperatura 160°C și presiunea 18,47 atm se amestecă cu un alt gaz la temperatura 300°C și presiunea 54,679 atm. Considerînd că volumul nu variază, să se calculeze presiunea amestecului la 250°C știind că presiunea totală este suma presiunilor parțiale ale componentelor.

Rezolvare

Calculăm presiunea primului gaz la temperatura 300°C :

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}; \quad \frac{18,47}{433} = \frac{p_2}{573} \Rightarrow p_2 = 24,442 \text{ atm}.$$

Presiunea totală la 300°C va fi: $24,442 + 54,679 = 79,121 \text{ atm}$. Aplicăm din nou legea lui Charles pentru calculul presiunii totale la 250°C :

$$\frac{p_3}{T_3} = \frac{p_{\text{tot}}}{T_{\text{tot}}}; \quad \frac{79,121}{573} = \frac{p_{\text{tot}}}{523} \Rightarrow p_{\text{tot}} = 72,217 \text{ atm}.$$

Probleme propuse

1. Un gaz la temperatura de 75°C are presiunea $6,833 \text{ atm}$. La ce temperatură presiunea gazului va crește cu 17% ?

R: $\sim 134^{\circ}\text{C}$.

2. Într-o butelie se găsește un gaz la 1545 mmHg și 23°C . Cu câte grade trebuie răcită butelia pentru ca gazul din aceasta să fie la presiunea normală?

R: $\sim 150^{\circ}\text{C}$.

3. La ce temperatură va exploda o butelie care este dimensionată pentru a rezista pînă la 18 atm , dacă presiunea gazului conținut în ea la 278°C este $10,5 \text{ atm}$?

R: $\sim 672^{\circ}\text{C}$.

d. ECUAȚIA DE STARE A GAZELOR IDEALE. Legile Boyle-Mariotte: $pV = \text{const.}$ și Gay-Lussac: $V/T = \text{const.}$ pot fi reunite într-o singură expresie. Pentru aceasta se consideră că gazul respectiv se află inițial în condiții normale:

$$p_0 = 1 \text{ atm}; T_0 = 273^{\circ}\text{K} \text{ și volumul } V_0.$$

Dacă gazul se încălzește la temperatura T , volumul va crește de la V_0 la V_1 :

$$V_1 = \frac{V_0}{T_0} \cdot T$$

Dacă gazul la temperatura constantă T își variază presiunea de la p_0 la p , volumul se va modifica de la V_1 la V :

$$p_0 V_1 = pV.$$

Introducînd valoarea lui V_1 scrisă mai înainte în această relație vom obține:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

Întrucît raportul $\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0}$ este constant putem scrie:

$$\frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Dacă se aplică această relație pentru un mol de gaz const. din ecuația de mai sus, nu mai depinde de masă, deci nici de natura gazului, notîndu-se cu R . Deci: $\text{const.} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = R$. Putem scrie:

$$\frac{pV}{T} = R$$

unde: R este constanta generală a gazelor care este independentă de natura gazelor;

V_0 — volumul molar al gazului; acesta în condiții normale de temperatură și presiune ($T_0=273\text{ K}$ și $p_0=1\text{ atm}$) este egal cu $22,4\text{ l}$. $pV=RT$ este ecuația de stare a gazelor ideale.

Trei dintre valorile lui R folosite în calcule sînt:

$$R = \frac{p_0 \cdot V_0}{273} = \frac{1\text{ atm} \cdot 22,4\text{ l/mol}}{273^\circ\text{K}} = 0,0821\text{ atm l/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = \frac{760\text{ mmHg} \cdot 22\,400\text{ cm}^3/\text{mol}}{273^\circ\text{K}} = 62\,400\text{ cm}^3 \cdot \text{mmHg/}^\circ\text{K mol}$$

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5\text{ N/m}^2 \cdot 22,4\text{ m}^3/\text{kmol}}{273^\circ\text{K}} = 8,31 \cdot 10^3\text{ J/kmol} \cdot ^\circ\text{K}$$

Pentru n moli gaz ecuația de stare a gazelor se reprezintă prin expresia:

$$pV = nRT \text{ sau } pV = \frac{m}{M} RT \left(n = \frac{m}{M} \right)$$

Ecuația generală a gazelor se mai numește și ecuația Mendeleev-Clapeyron. Aceasta este folosită în aplicații la determinarea:

- masei moleculare a unui gaz sau a unui amestec de gaze;
- densității sau densității relative a unui gaz sau unui amestec gazos.

Probleme rezolvate

1. Să se calculeze masa moleculară a unui gaz dacă la temperatura de 40°C și presiunea 5 atm , 17 l din acesta cîntăresc $92,73\text{ g}$.

Rezolvare

Aplicăm ecuația de stare:

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow M = m \frac{RT}{pV}$$

$$\text{Deci: } M = 92,73 \cdot \frac{0,082 \cdot 313}{5 \cdot 17} = 28.$$

2. Care este densitatea etenci la temperatura de 20°C și presiunea de $1\,545\text{ torri}$?

Rezolvare

Din ecuația de stare a gazelor scoatem formula după care vom calcula densitatea.

$$pV = \frac{m}{M} RT; \quad p = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{M} \quad \text{dar } \frac{m}{V} = \rho$$

De unde rezultă: $P = \rho \frac{RT}{M} \Rightarrow \rho = \frac{PM}{RT}$

Înlocuim datele problemei în formulă:

$$\rho = \frac{1\,545 \cdot 28}{760 \cdot 0,082 \cdot 293} = 2,369 \text{ g/l.}$$

3. Ce volum ocupă 10 g amoniac la temperatura de 90°C și presiunea de 500 mmHg?

Rezolvare

Calculăm volumul (în condiții normale) pe care îl ocupă cele 10 g amoniac.

$$V = \frac{10}{17} \cdot 22,4 = 13,1765 \text{ l.}$$

Calculăm volumul în condițiile cerute de problemă:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \Rightarrow V_1 = \frac{p_0 V_0 \cdot T_1}{p_1 T_0} = \frac{760 \cdot 13,1765 \cdot 363}{500 \cdot 273} = 26,631 \text{ l}$$
$$V_1 = 26,631 \text{ l.}$$

4. O probă de 110 g cupru se tratează cu acid sulfuric obținându-se 20 l gaz la 20°C și 2 atm. Care este puritatea probei de cupru?

Rezolvare

Ecuatia reacției este:



Aflăm numărul de moli de SO_2 rezultați:

$$pV = nRT \Rightarrow n = \frac{pV}{RT} = \frac{2 \cdot 20}{0,082 \cdot 293} = 1,665 \text{ moli} \cdot \text{SO}_2.$$

Deci, conform reacției au reacționat 1,665 moli $\text{Cu} \Leftrightarrow 1,665 \cdot 64 = 106,56 \text{ g Cu.}$

Puritatea probei de cupru este $p\%$:

$$p\% = \frac{106,56 \cdot 100}{110} = 96,873\%.$$

Probleme propuse

1. Care este masa moleculară a unui gaz, știind că la temperatura de 70°C și presiunea de 750 torri, 500 ml din acest gaz cântăresc 0,562 g.
R: 32.

2. Care este densitatea relativă față de acetilenă a unui gaz care conține 75% O_2 și 25% CO_2 în procente gravimetrice.
R: 1,3208.

c. LEGEA LUI J. DALTON A PRESIUNILOR PARȚIALE. LEGEA LUI E. H. AMAGAT. Legea lui J. Dalton sau legea presiunilor parțiale a fost enunțată în 1801 și arată că: „în cazul unui amestec de gaze (care nu reacționează chimic), presiunea este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente”.

Ea se exprimă matematic prin relația:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$$

în care: p este presiunea totală;

p_n — presiunile parțiale* ale componentelor 1÷ n .

În mod similar se poate scrie o relație pentru volumul total V :

$$V = V_1 + V_2 + \dots + V_n$$

care a fost verificată pentru prima dată de E. H. Amagat și se numește *legea volumelor parțiale a lui Amagat*.

Volumul parțial V_n este volumul gazului respectiv, la o presiune egală cu a amestecului gazos.

Probleme rezolvate

1. Care sînt presiunile parțiale ale componentelor în aerul (20% vol. O_2 și 80% vol. N_2) la presiune normală (760 mmHg).

Rezolvare

$$p_{O_2} = \frac{20}{100} \cdot 760 = 152 \text{ mmHg}$$

$$p_{N_2} = \frac{80}{100} \cdot 760 = 608 \text{ mmHg}$$

2. Un mol amestec de H_2 și N_2 conține 15% N_2 în procente gravimetrice, se află la temperatura de 700°C și presiunea de 8 atm. Care sînt volumele parțiale ale componentelor?

Rezolvare

Pentru a calcula volumele parțiale ale componentelor trebuie să aflăm compoziția procentuală în volume a amestecului gazos binar.

Compoziția, % vol.

$$\frac{15}{28} \cdot 22,4 = 12 \text{ l } N_2 \quad 1,245\% N_2$$

$$\frac{85}{2} \cdot 22,4 = \frac{952 \text{ l } H_2}{964 \text{ l amestec}} \quad 98,755\% H_2$$

* Presiunea parțială p_n a unui gaz este presiunea pe care ar exercita-o acesta dacă ar ocupa singur volumul amestecului de gaze.

Volumul amestecului este:

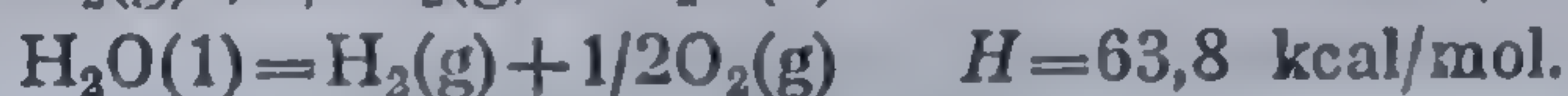
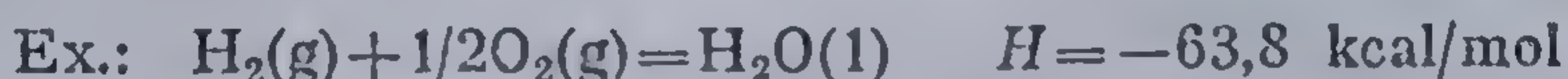
$$pV = RT; \quad V = \frac{RT}{p} = \frac{0,082 \cdot 973}{8} = 9,973 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = \frac{1,245}{100} \cdot 9,973 = 0,124 \text{ l } N_2$$

$$V_{H_2} = 9,849 \text{ l } H_2.$$

1.1.7. TERMOCHIMIE ȘI CINETICA CHIMICĂ

a. LEGILE TERMOCHIMIEI. 1. Legea identității valorice a căldurii de formare cu cea de descompunere a fost enunțată de A. L. Lavoisier și P. S. de Laplace în anul 1780; „cantitatea de căldură necesară descompunerii unei substanțe compuse în elementele constitutive este egală cu cantitatea de căldură care se dezvoltă la formarea sa din elemente“.



2. Legea aditivității căldurilor de reacție a fost enunțată în 1840 de G. H. Hess: „căldura de reacție este dependentă numai de starea inițială și starea finală a sistemului, avînd o valoare determinată indiferent dacă reacția are loc direct sau trecînd prin faze intermediare, dar pornindu-se de la aceiași reactanți și obținîndu-se aceiași produși“.

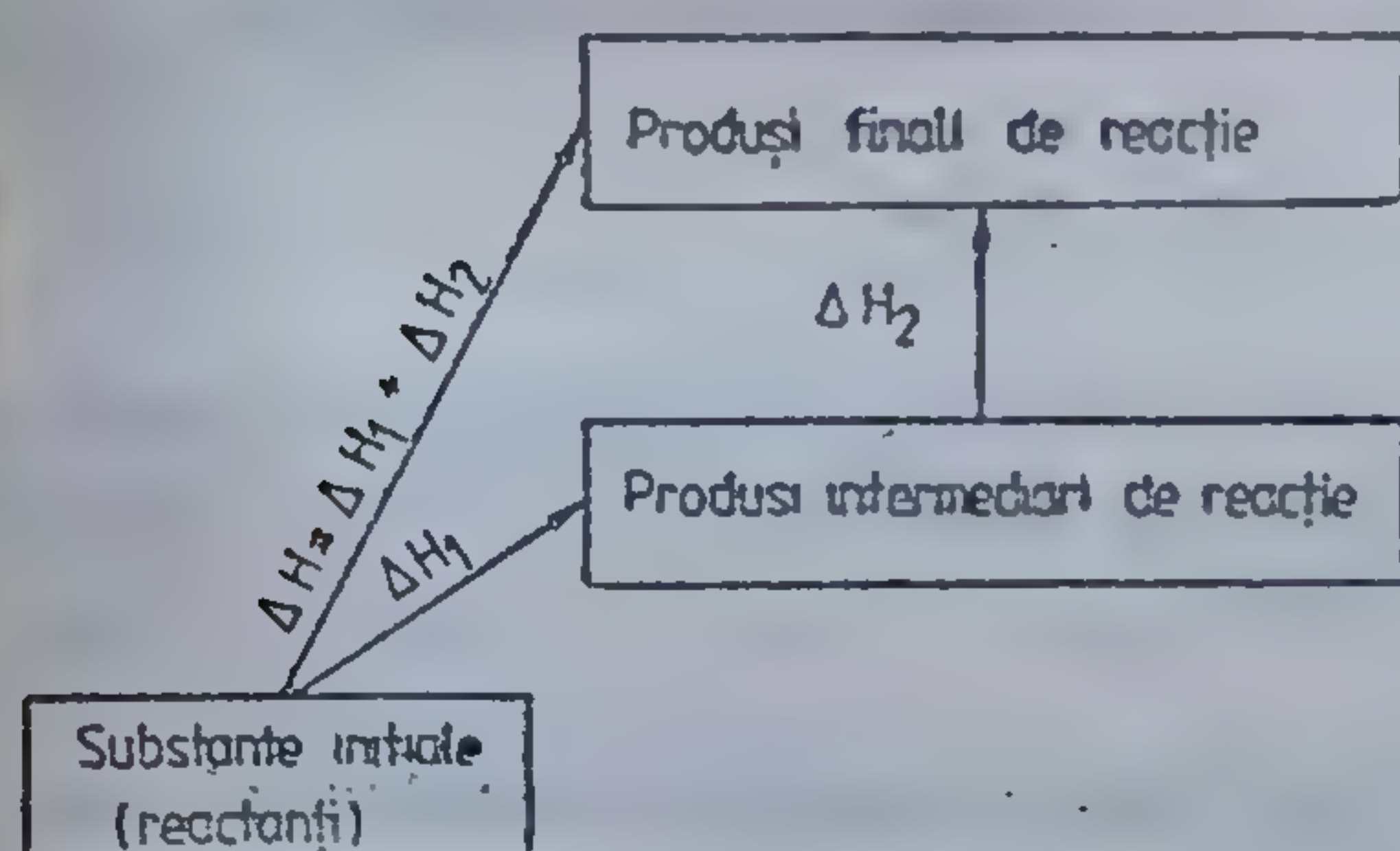


Fig. 1.5. Reprezentarea schematică a modului de acțiune a legii lui Hess.

ale reactanților și produșilor de reacție), căldura de reacție în mod implicit va depinde de temperatură. Prin urmare putem scrie:

$$d\Delta H = \Delta C_p dT$$

Care prin integrare rezultă: $\Delta H'' = \Delta H' + \int_{T'}^{T''} \Delta C_p dT$

aceasta fiind legea lui Kirchhoff enunțată în 1818 și care arată că: „entalpia de reacție la o temperatură T'' finală este egală cu suma dintre entalpia de reacție la o temperatură T' inițială și integrala diferenței sumelor capacităților calorice ale produșilor și reactanților între limitele de temperatură respective“.

1.1.8. CINETICA CHIMICA

Se ocupă cu studiul vitezelor de reacție, al mecanismelor teoretice ale formării și descompunerii compuşilor chimici și a modului în care parametrii externi influențează aceste echilibre.

Viteza de reacție se definește ca fiind descreșterea concentrației C a reactanților în unitatea de timp:

$$v = - \frac{dC}{dt}$$

sau: creșterea concentrației x a unuia dintre produși în raport cu timpul:

$$v = \frac{dx}{dt}$$

Pentru reacția:



$$v = k \cdot C_A^{a*} \cdot C_B^{b*} \cdot C_C^{c*} \dots$$

unde: a^* , b^* , c^* reprezintă ordinele parțiale de reacție iar suma lor este ordinul total de reacție n^* : $n^* = a^* + b^* + c^* + \dots$

k — constanta de viteză

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

unde: k_0 este factor preexponențial;

E — energia de activare a reacției;

$$v = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C_A^{a*} \cdot C_B^{b*} \cdot C_C^{c*} \dots$$

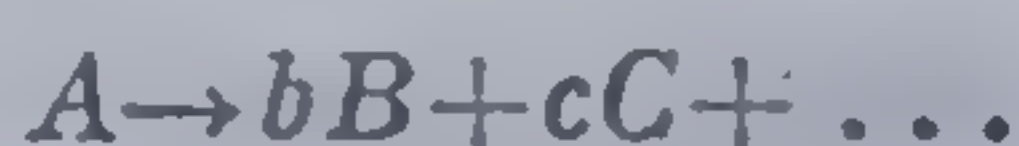
Ordinele de reacție se determină prin tehnici de corelare a rezultatelor studiilor cinetice și în general nu trebuie să existe identitate între ordinul parțial și coeficientul stoechiometric. Identitatea este adevărată doar pentru reacții elementare, la care procesul chimic este rezultatul unui singur act chimic între molecule (de exemplu, ciocniri).

Se definește noțiunea de molecularitate ca fiind suma coeficienților reactanților:

$$n = a + b + c + \dots$$

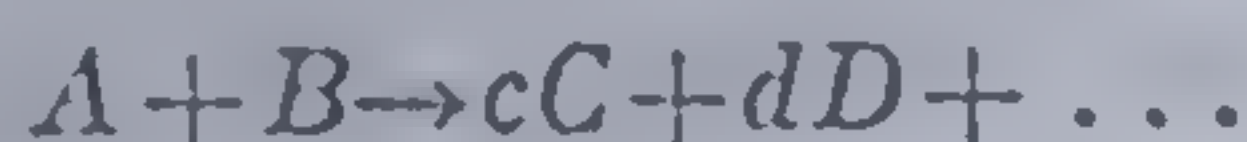
Este de reținut faptul că molecularitatea este legată de mecanismul reacției, iar ordinul de reacție, de viteza globală, determinată experimental.

Pentru reacția elementară de mai jos presupunem că ordinul de reacție este egal cu molecularitatea:



$$n = a = 1; \text{ viteza de reacție: } v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (1)$$

Pentru reacția elementară:



$$a = 1; \quad b = 1 \text{ iar } n = a + b = 2; \text{ viteza de reacție:}$$

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A \cdot C_B$$

$$\text{iar cînd } C_A = C_B, \text{ avem: } v = k_2 \cdot C_A^2 \quad (2)$$

Deci, pentru o reacție elementară de ordinul n ecuația cinetică va fi:

$$v = k_n \cdot C_A^a \cdot C_B^b \dots$$

În care: $a, b \dots$ reprezintă ordine de reacție parțială (ptr. reacții elementare);

k_n — constantă de viteză pentru reacția respectivă.

Prin integrarea ecuațiilor (1) și (2) și utilizînd notația C_{A_0} pentru concentrația inițială rezultă:

$$\text{— din ecuația (1): } \ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -k_1 t \Rightarrow \boxed{C_A = C_{A_0} \cdot e^{-k_1 t}}$$

$$\text{— din ecuația (2): } \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t \Rightarrow \boxed{C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 t C_{A_0}}}$$

Prin reprezentarea grafică a curbelor date de relațiile încercuite se obține variația concentrației în funcție de timp.

Prin timp de înjumătățire, $t_{1/2}$, se înțelege intervalul de timp necesar pentru ca jumătate din cantitatea de substanță introdusă inițial în reacție să se transforme chimic. Se calculează cu relația:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

în care k este constanta de viteză.

Probleme rezolvate

1. Entalpia de formare standard a propanului, determinată experimental este $H_{f, C_3H_8}^\circ = -103,7 \text{ kJ/mol}$. Calculația variației de entalpie la formarea propanului din elemente după reacția:



folosind următoarele energii de legătură:

$$E_{C-C_{gr}} = 717,7 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{H-H} = 431,58 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{C-C} = 334,4 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{C-H} = 413,8 \text{ kJ/mol}$$

Cărui fapt se datorează diferența dintre cele două valori?

Rezolvare

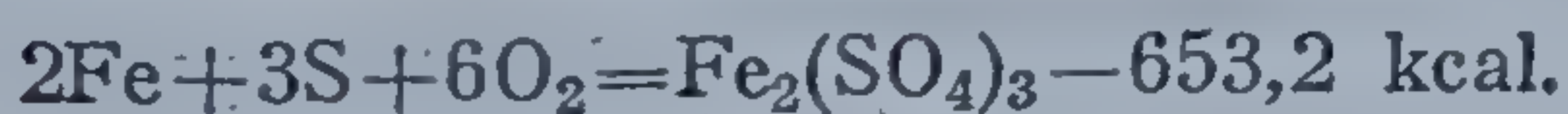
$$\Delta H = (3E_{C-C_{gr}} + 4E_{H-H}) - (2E_{C-C} + 8E_{C-H}) = -99,78 \text{ kJ/mol}$$

Diferența dintre cele două valori: $103,7 - 99,78 = 3,92 \text{ kJ/mol}$ se datorează faptului că în calcul s-au utilizat energiile de legătură și nu cele de disociere. (Energia de legătură = media energiilor de disociere pentru un anumit tip de legătură; energia de disociere = energia necesară ruperii unei legături date dintr-un anumit compus).

2. Calculați căldura de reacție Q a formării $Fe_2(SO_4)_3$ conform ecuației:



Se dau următoarele reacții termochimice:

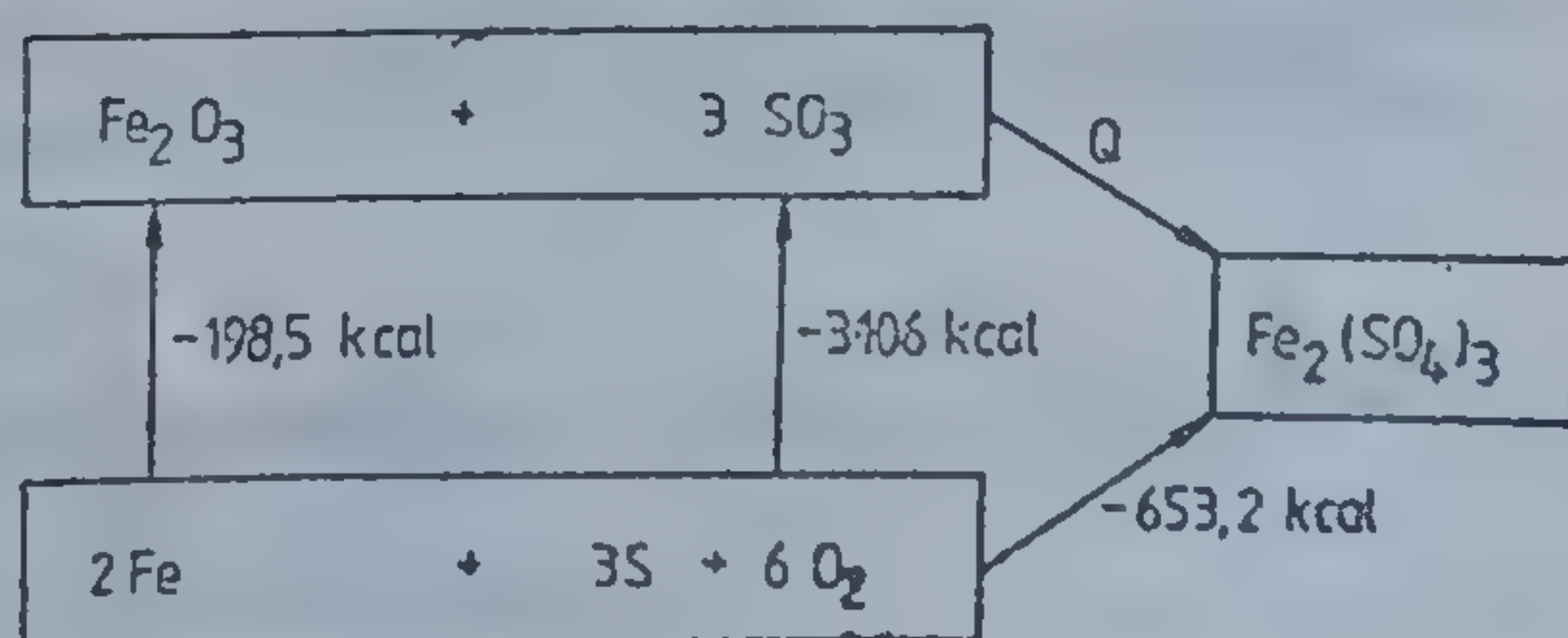


Rezolvare

Conform legii lui Hess putem constitui schema (fig. 1.6):

$$Q = -653,2 + 198,5 + 3 \cdot 106 = -136,7 \text{ kcal}$$

Fig. 1.6. Schema formării $Fe_2(SO_4)_3$ conform legii lui Hess.



3. Care este raportul molar optim între reactanți la formarea etanului prin hidrogenarea acetilenei indiferent de condițiile de reacție, astfel ca viteza de reacție să fie maximă.

Rezolvare

Ecuatia reacției este:



Viteza de reacție este dată de expresia:

$$v = k \cdot C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_2}$$

Notăm cu x — fracția molară a H_2 în amestec;

y — fracția molară a C_2H_2 în același amestec.

$$v = k_1 \cdot x^2 \cdot y$$

unde: k_1 este constanta de viteză în noile unități de concentrație.

Suma fracțiilor molare este egală cu 1: $x + y = 1 \Rightarrow y = 1 - x$.

De unde:

$$v = k_1 x^2 (1 - x).$$

Pentru ca v să fie maxim trebuie ca: $\frac{dv}{dx}$ să se anuleze. Se determină valoarea lui x în acest caz.

$$\frac{dv}{dx} = \frac{d}{dx} [k_1 x^2 (1 - x)] = 0$$

$$2x(1-x) - x^2 = 0 \text{ sau: } \begin{cases} x=0 \\ 2(1-x) - x = 0 \Rightarrow x = \frac{2}{3} \end{cases}$$

$$\text{iar: } y = 1 - \frac{2}{3} = \frac{1}{3}$$

Raportul optim al reactanților — când viteza de reacție este maximă — va fi:

$$\frac{\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{1}{3}} = \frac{2}{1}$$

Probleme propuse

1. Ce cantitate de căldură se consumă la obținerea a 800 g $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, cu o pierdere de căldură de 15,7%.

Se dau următoarele călduri de ardere:

$$\begin{aligned} H_c_{\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq})} &= -172 \text{ kcal/mol} \\ H_c_{\text{CH}_3\text{COOH}(\text{liq})} &= -208 \text{ kcal/mol} \\ H_c_{\text{CH}_3\text{COOH}_2(\text{liq})} &= -397,7 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

R: ~ 227 kcal.

2. Să se stabilească variația de entalpie și să se precizeze dacă sînt endoterme sau exoterme următoarele reacții:



Se dau: $H_f^{298}_{\text{H}_2\text{S}(\text{g})} = 20,06 \text{ kJ/mol}$; $H_f^{298}_{\text{SO}_2(\text{g})} = -247 \text{ kJ/mol}$; $H_f^{298}_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} = -241,6 \text{ kJ/mol}$; $H_f^{298}_{\text{CO}(\text{g})} = 110,4 \text{ kJ/mol}$.

R: $\Delta H_1 = -508,66 \text{ kJ}$ reacție exotermă; $\Delta H_2 = +131,2 \text{ kJ}$ reacție endotermă.

3. În reacția CaC_2 cu apă în exces rezultă pe lângă reziduul solid și un gaz. Calculați căldura de reacție care apare la obținerea a 10 l gaz la 20°C și 760 mm Hg.

Se dau: $H_f^{298}_{\text{CaC}_2(\text{s})} = -14,1 \text{ kcal/mol}$; $H_f^{298}_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})} = -16,58 \text{ kcal/mol}$; $H_f^{298}_{\text{gas}} = +54,8 \text{ kcal/mol}$; $H_f^{298}_{\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})} = -238,8 \text{ kcal/mol}$.

R: 328,531 kcal.

4. Se ard 17 m^3 amestec de CH_4 și C_3H_8 care se găsește într-o incintă la 48°C și 1,2 atm. Știind că densitatea acestui amestec este $1,6 \text{ kg/m}^3$, calculați cantitatea de căldură degajată.

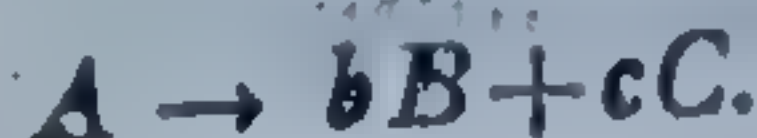
Se dau căldurile de ardere: ptr. $\text{CH}_4 = -212,8 \text{ kcal/mol}$ și ptr. $\text{C}_3\text{H}_8 = -492 \text{ kcal/mol}$.

R: 323,8406 kcal.

5. Calculați constanta de viteză pentru reacția de descompunere termică a butanului cunoscînd că la 650°C timpul de înjumătățire este de 26 min.

R: $k \approx 1,6 \text{ h}^{-1}$.

6. Să se determine constanta de viteză pentru reacția de ordinul 2 de tipul:



Procesul are loc timp de o oră și jumătate la volum constant și cu variație de presiune. Se mai cunosc: concentrația inițială a reactantului: $C_A^0 = 1,5 \text{ mol/l}$ și gradul de conversie $x = 0,75$.

R: $k = 1,333 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{h}^{-1}$.

1.1.9. DURITATEA APEI

Duritatea este proprietatea transmisă apei de către conținutul ei în săruri de Ca și Mg. Ea este principalul indice de calitate a apelor industriale. De fapt duritatea este imprimată apei de toți cationii în afară de cei alcalini.

Duritatea este de mai multe feluri:

— duritatea temporară d_t , care este imprimată de bicarbonații de calciu și magneziu, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Ea se poate îndepărta din apă prin încălzirea acesteia la $70-80^\circ\text{C}$, când bicarbonații trec în carbonați insolubili care se depun:



— duritatea permanentă d_p , care este imprimată de sulfatii clorurilor și alte săruri ale cationilor mai sus amintiți;

— duritatea totală d_T este suma celor două componente.

În țara noastră, pentru măsurarea durității se folosesc:

— gradul de duritate german ($^\circ\text{dur}$), care măsoară duritatea transmisă apei de către un conținut de săruri echivalent cu 10 mg CaO/l apă;

— milival (U.R.S.S., Gost 6055-51):

$$1 \text{ mval Ca}^{2+} = 20 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{l}$$

$$1 \text{ mval Mg}^{2+} = 12 \text{ mg Mg}^{2+}/\text{l}$$

Între cele două unități de măsură există relațiile:

$$1 \text{ mval} = 2,8^\circ\text{dur}$$

$$1^\circ\text{dur} = 0,357 \text{ mval}$$

După duritatea lor, distingem:

		$^\circ\text{dur}$
ape	foarte moi	0—4
	moi	4—8
	semidure	8—15
	dure	15—30
	foarte dure	>30

Probleme rezolvate

1. Care este duritatea unei soluții de MgF_2 0,007%?

Rezolvare

1 l apă conține: $0,007 \cdot 10 = 0,07 \text{ g} = 70 \text{ mg MgF}_2$

62 mg MgF_2 40 mg MgO 56 mg CaO

70 mg MgF_2 $a = 63,226 \text{ mg CaO}$

$$^{\circ}\text{dur} = \frac{63,226}{10} = 6,323^{\circ}\text{dur}$$

$$\text{mval} = 6,323 \cdot 0,357 = 2,257 \text{ mval.}$$

Este deci o apă moale din punctul de vedere al durității.

2. La analiza unei ape s-a stabilit că 0,5 l apă conțin: 20 mg ioni Mg^{2+} și 75 mg ioni Ca^{2+} . Care este duritatea d_T a apei?

Rezolvare

24 mg Mg^{2+} 56 mg CaO

$20 \times 2 \text{ mg Mg}^{2+}$ a $a = 93,333 \text{ mg CaO}$

20 mg Ca^{2+} 56 mg CaO

$75 \times 2 \text{ mg Ca}^{2+}$ a' $a' = 420 \text{ mg CaO}$

$$\text{Total} = 420 + 93,333 = 513,333 \text{ mg CaO}$$

$$^{\circ}\text{dur} = \frac{513,333}{10} = 51,333^{\circ}\text{dur.}$$

Probleme propuse

1. Care este duritatea unei soluții de AlCl_3 0,08%?

R: $50,34^{\circ}\text{dur.}$

2. Câte mg de Na_2CO_3 sînt necesare la dedurizarea a 10 l apă cu 10°dur ?

R: 1 892,857 mg.

3. 4 l apă conțin: 1,2 g $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, 2,8 g MgSO_4 și 0,36 g CaCO_3 . Se cere să se determine d_t , d_p și d_T ale apei.

R: $d_t = 11,5^{\circ}\text{dur}$; $d_p = 37,74^{\circ}\text{dur}$; $d_T = 49,24^{\circ}\text{dur}$.

1.1.10. SOLUBILITATEA

a. SOLUBILITATEA GAZELOR — LEGEA LUI HENRY.

Solubilitatea unui gaz în apă este determinată de mai mulți factori: temperatura, presiunea și compoziția soluției. Solubilitatea gazelor de

obicei scade cu creșterea temperaturii. Variația solubilității unui gaz cu presiunea este exprimată prin legea solubilității gazelor stabilită de W. Henry (1803), de unde și numele de legea lui Henry: „masa unui gaz absorbit sau dizolvat într-un volum dat de dizolvant, la temperatură constantă, este proporțională cu presiunea gazului în echilibru cu soluția”

$$m = K \cdot p$$

unde: m este masa de gaz dizolvat în unitatea de volum de solvent;

K — constanta lui Henry;

p — presiunea gazului.

Coeficientul de solubilitate S este volumul de gaz (măsurat în condițiile experienței) care este dizolvat de o unitate de volum de lichid.

Coeficientul de absorbție a este volumul de gaz (în condiții normale de temperatură și presiune) care este dizolvat la presiunea de o atmosferă, de un volum de lichid.

Între cei doi coeficienți există relația:

$$S = \frac{aT}{273}, \text{ respectiv } a = \frac{S \cdot 273}{T}$$

unde T este temperatura în °K la care are loc absorbția.

J. Dalton în anul 1805 extinde legea lui Henry arătând că: „în cazul dizolvării unui amestec de mai multe gaze, solubilitatea fiecăruia din gaze este determinată de presiunea parțială a gazului care se dizolvă și nu de presiunea totală a amestecului gazos”.

$$p_x = \frac{x \cdot p}{100}$$

unde: p_x este presiunea parțială a componentului;

x — % greutate component în amestec;

p — presiunea totală.

Volumul (în c.n.) componentului gazos dizolvat se calculează după expresia:

$$V = \frac{a V_l p_x}{760}$$

în care: V este volumul componentului;

a — coeficient de absorbție;

V_l — volumul lichidului.

p_x — presiunea parțială a componentului.

Problemă propusă

1. Demonstrați că aerul dizolvat în apă la 20°C conține mai mult oxigen decît aerul atmosferic.

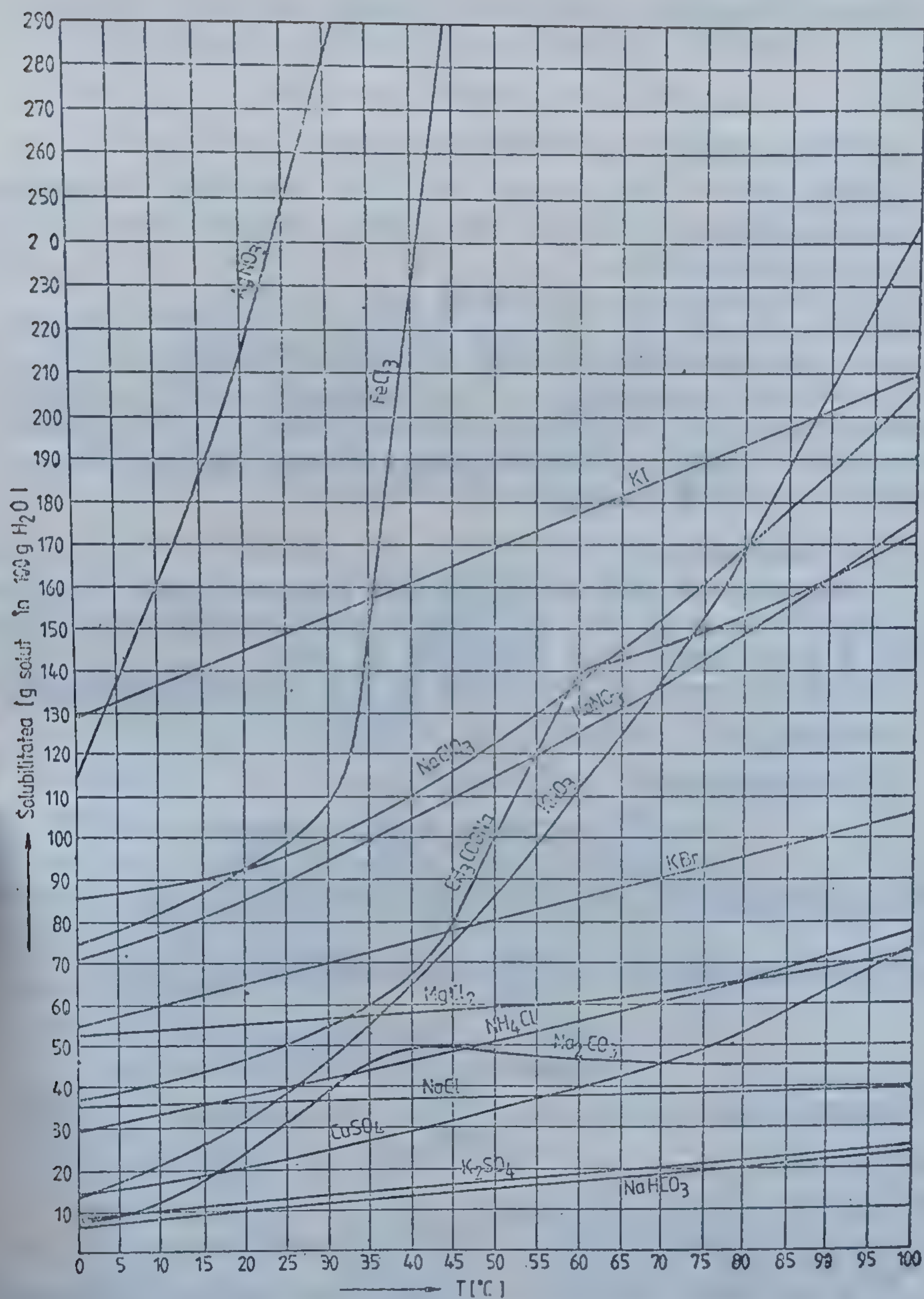


Fig. 1.7. Variația solubilității unor substanțe cu temperatura.

Se dau: compoziția % vol. aer: 78% N₂, 21% O₂ și 1% Ar
tensiunea de vapori a H₂O la 20°C este 17,5 torr

$$a_{N_2}=0,015; a_{O_2}=0,028; a_{Ar}=0,020.$$

R: % vol; 33,01% O₂; 65,86% N₂; 1,13% Ar.

b. SOLUBILITATEA SUBSTANȚELOR SOLIDE. Solubilitatea se definește ca fiind numărul de grame care saturează în condiții date 100 g solvent. Solubilitatea unei substanțe solide într-o cantitate determinată de solvent în condițiile date este limitată.

Soluția saturată este soluția care conține proporția maximă de substanță dizolvată într-un solvent, la o anumită temperatură, în condiții de echilibru. Concentrația soluției saturate este tocmai solubilitatea substanței respective. Solubilitatea de obicei crește o dată cu ridicarea temperaturii. Variația solubilității unor substanțe cu temperatura se reprezintă în graficul din figura 1.7 și anexa 3.

Probleme rezolvate

1. Cîte grame de sodă cristalizată sînt necesare pentru a prepara 15 l soluție saturată la 50°C ($\rho_{sol}=1,1$ g/cm³). Care este concentrația soluției și solubilitatea sodei cristalizate în apă?

Solubilitatea sodei anhidre în apă la 50°C este 47,2 g/100 g H₂O.

Rezolvare

$$M_{sol}=\rho_{sol} \cdot V_{sol}=1,1 \cdot 15\,000=16\,500 \text{ g sol}=16,5 \text{ kg soluție}$$

$$47,2 \frac{286}{106}=127,351 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

Masa apei din 127,351 g Na₂CO₃ · 10H₂O este: 127,351—47,2=19,849 g apă.

Concentrația soluției este: $\frac{127,351}{147,2}=86,516\%$ Na₂CO₃ · 10H₂O

$$\frac{47,2}{147,2}=32,065\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{Solubilitatea Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{127,351}{19,849} \cdot 100 = 641,6 \text{ g } \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{100 \text{ g apă}}$$

$$147,2 \text{ kg sol} \dots\dots\dots 127,351 \text{ kg Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

$$16,5 \text{ kg sol} \dots\dots\dots b$$

$$b=14,275 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}=14\,275 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$$

2. 25 kg soluție saturată — la 60°C — de calaican se răcește la 20°C. Care sînt concentrațiile procentuale ale soluțiilor inițială și finală și ce cantitate de sare se depune?

Solubilitățile sării anhidre: la $60^{\circ}\text{C}=52,5 \text{ g}/100 \text{ g}$ apă și la $20^{\circ}\text{C}=19,5 \text{ g}/100 \text{ g}$ apă.

Rezolvare

$$\text{Concentrația soluției inițiale } \% = \frac{52,5}{152,5} = 34,426 \%$$

$$\text{Concentrația soluției finale } \% = \frac{19,5}{119,5} = 16,318 \%$$

Notăm cu x — cantitatea (kg) de sare care se depune

$$x \text{ kg } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \begin{cases} \frac{152}{278}x = 0,5468x \text{ kg } \text{FeSO}_4 \\ \text{vor conține:} \quad 0,4532x \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

$$25 \text{ kg sol. inițială conțin: } \begin{cases} 8,6065 \text{ kg } \text{FeSO}_4 \\ 16,3935 \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

$$\text{Soluția finală va conține: } \begin{cases} 8,6065 - 0,5468x \text{ kg } \text{FeSO}_4 \\ 16,3935 - 0,4532x \text{ kg apă} \end{cases}$$

$$25 - x \text{ kg}$$

Exprimăm concentrația soluției finale:

$$\frac{16,318}{100} = \frac{8,6065 - 0,5468x}{25 - x} \Rightarrow x = 11,8 \text{ kg } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$$

se depun

Problemă propusă

1. Dintr-o soluție de sulfat de cupru saturată la 70°C se depun 150 g cristale prin răcire la 15°C . Care sînt masele și concentrațiile soluțiilor inițială și finală?

Solubilitățile sării anhidre sînt: la $15^{\circ}\text{C}=20 \text{ g}/100 \text{ g}$ apă, și la $70^{\circ}\text{C}=46 \text{ g}/100 \text{ g}$ apă.

R: sol. inițială: $C_i=31,507\%$; $m_i=478,5 \text{ g}$;

sol. finală: $C_f=16,667\%$; $m_f=328,5 \text{ g}$.

1.1.11. CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

Prin concentrație se înțelege mărimea care exprimă raportul dintre solut (substanță dizolvată) și solvent. Soluțiile sînt:

— concentrate — atunci cînd cantitatea de solut este mare în raport cu cantitatea de solvent;

— diluate — atunci cînd cantitatea de solvent este mare în raport cu cantitatea de solut.

a. CONCENTRAȚIA PROCENTUALĂ. Concentrația procentuală masică c reprezintă masa solutului m_1 raportată la masa soluției m_2 multiplicat cu 100:

$$c = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100$$

$$[c] = \text{g solut}/100 \text{ g soluție.}$$

Problemă rezolvată

1. Care este concentrația procentuală a soluției obținute prin dizolvarea a 160 g piatră vinată în 100 g apă.

Rezolvare

160 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ conține: $\begin{cases} 102,4 \text{ g CuSO}_4 \\ 57,6 \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$

Masa soluției = $160 + 100 = 260 \text{ g}$

$$c = \frac{102,4}{260} \cdot 100 = 39,385\%$$

Problemă propusă

1. Prin dizolvarea în 180 g apă a unei cantități de sare Glauber care conține tot atîta apă de hidratare se obține o soluție. Care este concentrația acesteia?

R: 28,287%.

Concentrația procentuală volumică reprezintă raportul dintre volumul solutului V_1 și volumul soluției V_2 , înmulțit cu 100:

$$\% \text{ vol.} = \frac{V_1}{V_2} \cdot 100; [\% \text{ vol.}] = \text{cm}^3 \text{ solut}/100 \text{ cm}^3 \text{ soluție.}$$

Problemă propusă

1. Se obțin 62 ml soluție omogenă prin amestecarea a 2 ml solvent 1 cu 60 ml solvent 2. Care este concentrația procentuală volumică a acestei soluții?

R: 3,226% vol.

b. TITRU. Masa de solut exprimată în grame, conținută într-un ml de soluție se numește titru și se notează cu T .

Problemă propusă

1. Care este titrul unei soluții care în 600 ml conține 35 g NaCl ?

R: $T = 0,0583 \text{ g/cm}^3$.

c. CONCENTRAȚIA MOLARĂ (MOLARITATEA). Concentrația molară sau molaritatea indică numărul de moli de solut în 1 l de soluție:

$$m = \frac{m_1}{M_1 \cdot V}$$

unde: m este concentrația molară;

M_1 — masa moleculară a solutului;

V — volumul soluției, l.

Problemă propusă

1. Ce cantitate de sodă caustică este necesară pentru prepararea a 250 ml soluție 0,01 m?

R: 1,6 g NaOH.

d. CONCENTRAȚIA NORMALĂ (NORMALITATEA). Concentrația normală sau normalitatea indică numărul de echivalenți gram (vali) de solut conținuți într-un litru de soluție.

$$n = \frac{m_1}{E_1 \cdot V}$$

unde: n este concentrația normală;

E_1 — echivalentul gram al solutului;

V — volumul soluției, l.

Problemă propusă

1. Care este volumul soluției de acid sulfuric 0,5n care se poate obține din 800 g acid?

R: 32,653 l.

e. CONCENTRAȚIA PROCENTUALĂ MOLARĂ. Concentrația procentuală molară reprezintă raportul dintre numărul de moli de solut și numărul total de moli de soluție, multiplicat cu 100.

Problemă propusă

1. Care este concentrația procentuală molară a unei soluții de AgNO_3 40%?

R: 6,5936%.

f. CONCENTRAȚIA MOLALĂ (MOLALITATEA). Concentrația molală reprezintă numărul de moli de solut în 1 000 g solvent.

Problemă propusă

1. Din 150 g H_2SO_4 și 600 g apă se obține o soluție. Calculați molalitatea acesteia.

R: 2,551.

Tabelul 1.5. Moduri de exprimare a concentrației amestecurilor lichide (soluții)
sau gazeoase și relații de transformare reciprocă

Nr. crt.	Denumire	No- tație	Unitate de măsură	Formulă gene- rală de calcul	Relații de transformare în funcție de:			
					fracție de masă	raport de masă	fracție molară	raport molar
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	Densitate	ρ	kg/m ³	$\rho = \frac{m}{V}$	—	—	—	—
2	Fracție de masă	x_i'	$\frac{\text{kg component } i}{\text{kg soluție}}$	$x_i' = \frac{m_i}{\sum_j m_j}$	x_i'	$\frac{x_i'}{1+x_i'}$	$x_i \cdot \frac{M_i}{M}$	$\frac{x_i}{1+x_i'} \cdot \frac{M_i}{M}$
3	Concentrație pro- centuală masică	c_i	% greut.	$x_i' \cdot 100$	—	—	—	—
4	Raport de masă	X_i'	kg/kg	$X_i' = \frac{m_i}{\sum_j m_j - m_i}$	$\frac{x_i'}{1-x_i'}$	X_i'	$\frac{x_i \cdot M_i}{M - x_i M_i}$	$\frac{X_i M_i}{(1+X_i)M_i - X_i \cdot M}$
5	Concentrație mo- lară sau molari- tate	C_i	mol/l sau m cu [ρ] = kg/l	$C_i = \frac{n_i}{\sum_j m_j} \rho$	$x_i' \cdot \frac{\rho}{M_i}$	$\frac{x_i'}{1+x_i'} \cdot \frac{\rho}{M_i}$	$x_i \cdot \frac{\rho}{M}$	$\frac{x_i}{1+x_i'} \cdot \frac{\rho}{M}$

6	Fracție molară	x_i	$\frac{\text{moli component } i}{\text{moli amestec}}$	$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$	$\frac{\bar{M}}{x_i M_i}$	$\frac{X'_i}{1+X'_i} \cdot \frac{\bar{M}}{M_i}$	x_i	$\frac{X_i}{1+X_i}$
7	Procente molare	c'_i	% mol	$x_i \cdot 100$	—	—	—	—
8	Raport molar	X_i	mol/mol	$X_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j - n_i}$	$\frac{x'_i M_i}{1/\bar{M} - x'_i/M_i}$	$\frac{X'_i \cdot \bar{M}}{(1+X'_i)M_i - X'_i \bar{M}}$	$\frac{x_i}{1-x_i}$	X_i
9	Concentrație normală sau normalitate	C'_i	val/l. sau n cu [ρ] = kg/l	$\frac{m_i/E_i}{\sum_j m_j} \cdot \rho$	$\frac{\rho}{x'_i E_i}$	$\frac{X'_i}{1+X'_i} \cdot \frac{\rho}{E_i}$	$\frac{M_i}{x_i} \cdot \frac{\rho}{E_i}$	$\frac{X_i}{1+X_i} \cdot \frac{M_i}{\bar{M}} \cdot \frac{\rho}{E_i}$
10	Concentrație molară sau molaritate	m'	$\frac{\text{moli component } i}{1000 \text{ g solvent}}$	$n'_i = \frac{n_i \cdot 1000}{m_i}$	—	—	—	—

Notații: V — volumul total al amestecului, m³;

n_i — numărul de moli din componentul i , moli;

m_i — masa componentului i , kg

m_s — masa solventului din amestecul lichid (soluție), kg;

$m = m_j$ — masa amestecului lichid (soluție), kg;

\bar{M} — masa moleculară medie a amestecului (gazeos), g/mol;

M_i — masa moleculară a componentului i , kg;

j — indice care se referă la cei n componenți ai amestecului.

Redăm în tabelul 1.5 modurile de exprimare ale concentrației soluțiilor și relațiile de transformare reciprocă. Tabelul 1.5 se referă numai la o parte din concentrațiile prezentate mai sus.

1.1.12. PROPRIETĂȚILE COLIGATIVE ALE SOLUȚIILOR

Soluțiile manifestă proprietăți care sînt aproximativ proporționale cu numărul de moli (sau molecule) ale solutului pe unitate de cantitate de solvent, independent de natura solventului. Asemenea proprietăți se numesc proprietăți *coligative*. În cele ce urmează ne vom referi la următoarele proprietăți coligative ale soluțiilor:

- scăderea presiunii de vapori;
- ridicarea punctului de fierbere;
- coborîrea punctului de congelare;
- presiunea osmotică.

a. PRESIUNEA DE VAPORI — LEGEA LUI F. M. RAOULT.

Cînd o substanță nevolatilă este dizolvată într-un solvent, presiunea de vapori a soluției rezultate este mai mică decît aceea a solventului pur, la aceeași temperatură.

Dacă p_0 este presiunea de vapori a solventului pur, p fiind presiunea soluției la aceeași temperatură, atunci diferența $p_0 - p$ este scăderea presiunii de vapori. Iar raportul $(p_0 - p)/p_0$ notat $\Delta p/p_0$ se numește scăderea relativă a presiunii de vapori. Aceasta se calculează cu expresia matematică a legii lui F. M. Raoult care arată că: „scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluții diluate este direct proporțională cu fracția molară a solutului din soluție”; ea este independentă de temperatură și de natura solutului.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

unde: n_1 reprezintă moli solvent;
 n_2 — moli solut.

În funcție de fracția molară a solventului legea lui F. M. Raoult este:

$$p = x_1 \cdot p_0$$

presiunea de vapori a unei soluții este egală cu produsul dintre presiunea de vapori a solventului pur și fracția lui molară. Se numesc *soluții ideale* soluțiile care se supun indiferent de concentrație și temperatură, legii lui Raoult.

Legea lui Raoult are importanță în calculele chimice, ea ajutînd la calculul presiunii de vapori a soluțiilor sau al masei moleculare a solutului.

Probleme rezolvate

1. Calculați presiunea de vapor a unei soluții de AgNO_3 17% la 25°C . Care este scăderea relativă a presiunii de vapor în acest caz? Se dă presiunea de vapor a apei la 25°C ca fiind 23,8 torr.

Rezolvare

Scăderea relativă a presiunii de vapor se calculează cu formula:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = X_2$$

În care: X_2 este fracția molară a solutului.

$$X_2 = \frac{\frac{17}{179}}{\frac{17}{179} + \frac{83}{18}} = 0,021$$

Deci: $\frac{p_0 - p}{p_0} = 0,021 \rightarrow$ aceasta fiind scăderea relativă a presiunii de vapor a soluției.

Dacă $p_0 = 23,8$ torr $\Rightarrow p = 23,3$ torr.

2. Care este masa moleculară a ureei, dacă presiunea de vapor a unei soluții apoase de uree cu concentrația 10% la 100°C este 734,7 torr. Se dă presiunea de vapor a apei la 100°C este 760 mm Hg.

Rezolvare

Din relația cu care se exprimă legea lui Raoult obținem formula de calcul pentru masa ureei:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \Rightarrow M_2 = \frac{m_2 \cdot M_1 \cdot p_0}{m_1(p_0 - p)}$$

$$M_2 = \frac{10 \cdot 18 \cdot 760}{90(760 - 734,7)} = 60,08$$

$$M_{uree} \cong 60.$$

Problemă propusă

1. Care este presiunea de vapor la 100°C a unei soluții de sulfat de cupru obținută prin dizolvarea a 2 g piatră vînată în 170 g apă. Presiunea de vapor a apei la 100°C este 760 mm Hg.

R: 759,359 mm Hg.

b. CREȘTEREA PUNCTULUI DE FIERBERE A SOLUȚIILOR (EBULIOSCOPIA). Se știe că un lichid fierbe când presiunea lui de vapori este egală cu presiunea exterioară.

Ca urmare a micșorării presiunii de vapori, o soluție fierbe la o temperatură t superioară temperaturii t_0 a solventului pur. Curba variației presiunii de vapori a soluției se află sub curba presiunii de vapori a apei conform diagramei din figura 1.8.

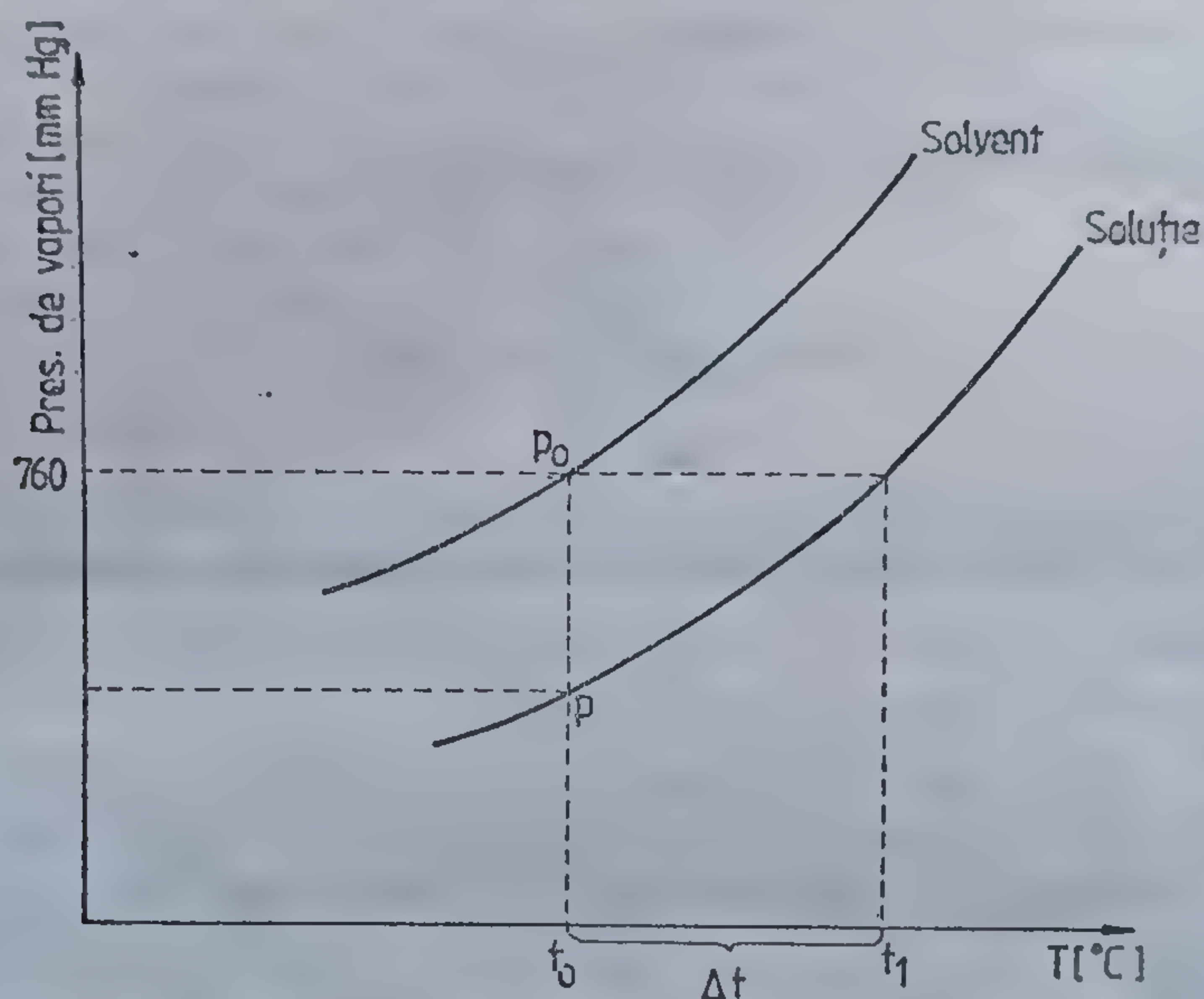


Fig. 1.8. Creșterea punctului de fierbere al soluțiilor (ebulioscopia).

Diferența Δt — se numește creșterea punctului de fierbere. Această creștere depinde numai de concentrația soluției și nu de natura substanței dizolvate, calculându-se conform legii lui Raoult (1887) după următoarea formulă:

$$\Delta t = K_e \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \cdot 1000 \text{ sau: } \Delta t = K_e \cdot c$$

în care: Δt este creșterea punctului de fierbere;

K_e — constanta ebullioscopică (creșterea molală a punctului de fierbere);

m_1 — masa solventului;

m_2 — masa solutului;

M_2 — masa moleculară a solutului;

c — concentrația molală a soluției.

Probleme rezolvate

1. Cîte grame de camfor ($M=152$) s-au dizolvat în 500 g eter metilic dacă la dizolvare punctul de fierbere al eterului se ridică cu $0,7^{\circ}\text{C}$?

Se dă pentru solvent: $K_e=2,11$.

Rezolvare

Aplicăm formula:

$$m_2 = \frac{\Delta t \cdot m_1 \cdot M_2}{K_e \cdot 1\,000} = \frac{0,7 \cdot 500 \cdot 152}{2,11 \cdot 1\,000} = 25,213 \text{ g camfor}$$

2. Care este creșterea temperaturii de fierbere în cazul unei soluții obținute prin dizolvarea a 25 g naftalină în 70 g eter etilic ($K_e=2,11$)?

Rezolvare

Aplicăm formula:

$$\Delta t = K_e \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \cdot 1\,000$$

$$\Delta t = 2,11 \cdot \frac{25 \cdot 1\,000}{70 \cdot 128} = 5,887^{\circ}\text{C}.$$

3. Cîte grame de substanță X ($M_X=250$) trebuie dizolvate în 200 g apă pentru ridicarea punctului de fierbere cu 1°C ? $K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$.

Rezolvare

Folosim formula de la problema 1:

$$m_2 = \frac{\Delta t \cdot m_1 \cdot M_2}{K_e \cdot 1\,000}$$

$$m_2 = \frac{1 \cdot 200 \cdot 250}{0,52 \cdot 1\,000} = 96,154 \text{ g substanță X}$$

Probleme propuse

1. Care este creșterea temperaturii de fierbere produsă la introducerea a 75 g substanță A ($M=162,5$) în 2 kg alcool ($K_e=1,15$)?

R: $0,265^{\circ}\text{C}$.

2. Ce valoare are masa moleculară a unei substanțe A dacă prin dizolvarea a 60 g A într-un kg de benzen ($K_e=2,57$), se obține o creștere a punctului de fierbere de $0,685^{\circ}\text{C}$?

R: 225,1.

c. COBORÎREA PUNCTULUI DE CONGELARE A SOLUȚIILOR (CRIOSCOPIA). Presiunea de vaporii a unei soluții este întotdeauna mai mică decât a solventului. La punctul de topire presiunea

de vapori a celor două faze devine egală. Drept consecință a micșorării presiunii de vapori, o soluție îngheață la o temperatură t mai joasă decât temperatura t_0 a solventului pur.

Relația între punctul de solidificare a solventului pur și cel al soluției se poate observa cu ajutorul curbelor presiunii de vapori din figura 1.9 care arată variația în funcție de temperatură, a presiunii de vapori a unui dizolvant, a soluției acestuia precum și a dizolvantului în stare solidă.

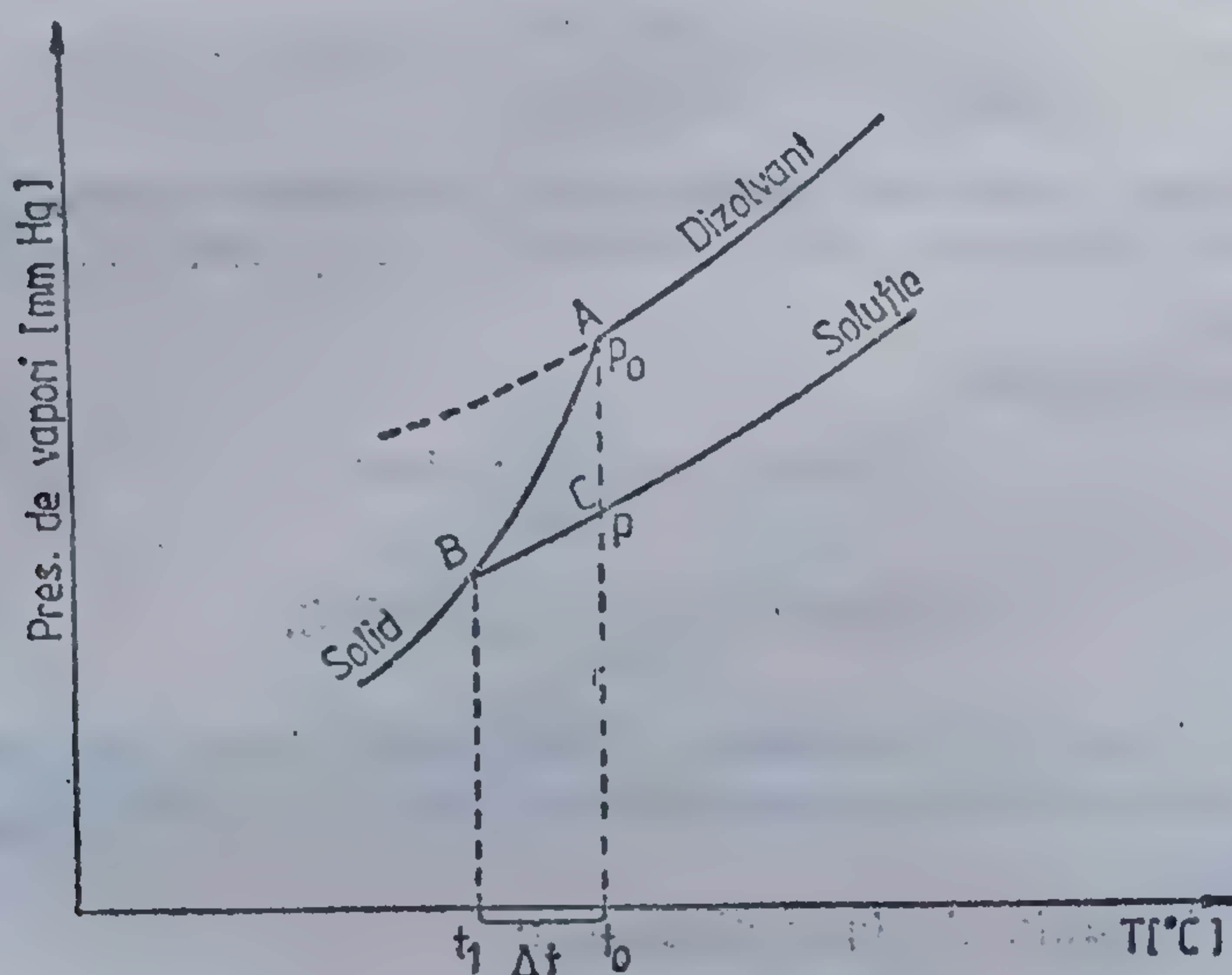


Fig. 1.9. Coborîrea punctului de congelare al soluțiilor (crioscopia).

$\Delta t = t_0 - t_1$ este numită *coborîrea punctului de solidificare* și depinde numai de concentrația soluției și nu de natura substanței dizolvate.

Valoarea lui Δt se calculează cu ajutorul unei expresii matematice care stă la baza legii lui Raoult (1882) cu privire la crioscopie:

$$\Delta t = K_f \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \cdot 1000, \text{ sau: } \Delta t = K_f \cdot C$$

unde: Δt este scăderea punctului de congelare;

K_f — constanta crioscopică care este o caracteristică a solventului și reprezintă coborîrea molară a punctului de congelare;

m_2 — masa solutului;

m_1 — masa solventului;

M_2 — masa moleculară a solutului;

C — concentrația molară a soluției.

Probleme rezolvate

1. La dizolvarea naftalinei în 200 g benzen *p.t* al acestuia scade cu 2°C. Care este masa naftalinei dizolvate? ($K_f=5,12$).

Rezolvare

Se aplică legea lui Raoult:

$$\Delta t = K_f \cdot \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \cdot 1\,000$$

$$\text{de unde: } m_2 = \Delta t \cdot \frac{m_1 \cdot M_2}{K_f \cdot 1\,000} = 2 \cdot \frac{200 \cdot 128}{5,12 \cdot 1\,000} = 10 \text{ g C}_{10}\text{H}_8.$$

2. Stabiliți concentrația molală a unei soluții apoase care îngheață la -5°C. Se dă: $K_f=1,86$.

Rezolvare

Se aplică legea lui Raoult:

$$\Delta t = K_f \cdot C \text{ de unde: } C = \frac{\Delta t}{K_f} = \frac{5}{1,86} = 2,69.$$

3. Care este masa moleculară a substanței care prin dizolvare într-o cantitate dublă de benzen îi coboară acestuia punctul de congelare cu 20°C. Se dă $K_f=5,12$.

Rezolvare

Din legea lui Raoult obținem expresia pentru calculul masei moleculare:

$$M_2 = \frac{K_f \cdot m_2 \cdot 1\,000}{\Delta t \cdot m_1} = \frac{5,12 \cdot x \cdot 1\,000}{20 \cdot 2 \cdot x} = 128$$

unde: x este numărul de părți de solvent respectiv de solut luat în lucru.

Probleme propuse

1. Cu cât scade temperatura de congelare a apei prin dizolvarea unei substanțe X astfel încât soluția obținută să aibă concentrația 3 molal.

R: -5,58°C.

2. Se dau două soluții apoase de concentrație 10%. Una conține ca solut zaharoza ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), iar cealaltă ureea (CON_2H_4). Care din cele două soluții are *p.t* mai coborât?

R: cea de uree.

d. PRESIUNE OSMOTICĂ — LEGILE LUI J. H. VAN'T HOFF.
Prin osmoză se înțelege trecerea de la sine a unui solvent într-o soluție a acelui solvent (sau de la o soluție mai diluată la una mai concentrată)

cînd cele două lichide sînt separate între ele printr-o membrană semi-permeabilă. Presiunea osmotică se poate defini ca fiind excesul de presiune care trebuie aplicată unei soluții ca să oprească pătrunderea în soluție a solventului, cînd cele două lichide sînt separate printr-o membrană semipermeabilă. Legile după care se calculează presiunea osmotică a soluțiilor au fost stabilite de J. H. Van't Hoff în anul 1877.

Prima lege stabilește proporționalitatea presiunilor osmotice cu concentrațiile soluțiilor respective:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{C_1}{C_2}$$

unde: π_1, π_2 sînt presiunile osmotice ale soluțiilor;

C_1, C_2 — concentrațiile molare ale soluțiilor.

Se mai poate scrie:

$$\pi_1 \cdot V_1 = \pi_2 \cdot V_2$$

relație care constituie o extindere a legii compresibilității izoterme la soluții diluate.

A doua lege stabilește că: presiunea osmotică a unei soluții diluate este egală cu presiunea pe care ar exercita-o un gaz ideal la aceeași concentrație și temperatură ocupînd același volum ca soluția

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

unde: π este presiunea osmotică;

C — concentrația molară;

R și T au aceleași semnificații ca la gaze.

Soluțiile care au aceeași presiune osmotică sînt izotonice. Se definește factorul Van't Hoff notat cu i , care reprezintă raportul dintre presiunea osmotică observată și presiunea osmotică calculată:

$$i = \pi_{obs} / \pi_{calc}$$

Valoarea lui i în soluții foarte diluate este de fapt numărul de ioni gram în care disociază solutul (Ex. la AgNO_3 $i=2$, la AlCl_3 $i=4$ etc.). El scade pe măsură ce concentrațiile soluțiilor cresc.

Raportul dintre valoarea i măsurată la o soluție și numărul maxim n de ioni ce se pot forma din substanța în soluție la diluție infinită se numește coeficient osmotice și se notează f_0 :

$$f_0 = \frac{i}{n}$$

La soluții cu diluție infinită $i=n$ și deci $f_0=1$. La celelalte soluții f_0 ia valori subunitare.

Deci, coeficientul osmotice reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de ioni sau alte particule, proveniți din solut, care cauzează scăderea presiunii de vapori, ridicarea punctului de fierbere, coborîrea punctului de solidificare și creșterea presiunii osmotice a unei soluții.

Probleme rezolvate

1. Care este presiunea osmotică la 40°C a unei soluții apoase de uree cu concentrația procentuală molară 2,8% ($\rho_{sol}=1,27 \text{ g/cm}^3$).

Rezolvare

Trebuie să aflăm concentrația molară a soluției apoase.

$$100 \text{ moli soluție conțin: } \begin{cases} 2,8 \times 60 = 168 \text{ g uree} \\ 97,2 \times 18 = 1\,749,6 \text{ g apă} \\ \text{Masa sol.} = 168 + 1\,749,6 = 1\,917,6 \text{ g} \\ \text{Volumul sol.} = \frac{M}{\rho} = \frac{1\,917,6}{1,27} = 1\,509,921 \text{ cm}^3 \end{cases}$$

$$1\,509,921 \text{ cm}^3 \text{ sol.} \dots\dots\dots 2,8 \text{ moli uree}$$

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ sol.} \dots\dots\dots C$$

$$C = 1,854 \text{ moli/l}$$

Aplicăm legea lui Van't Hoff pentru a calcula presiunea osmotică π :

$$\pi = C \cdot R \cdot T$$

$$\pi = 1,854 \cdot 0,082 \cdot 313 = 47,585 \text{ atm.}$$

2. Două soluții apoase izotonice de uree ($M=60$) și zahăr ($M=342$) au presiunea osmotică egală cu 22,4 atm la 1°C. Care sînt concentrațiile molale ale acestora? ($\rho_1=\rho_2=1 \text{ g/cm}^3$).

Rezolvare

$$\pi = C \cdot R \cdot T; \quad 22,4 = C \cdot 0,082 \cdot 274 \Rightarrow C = 1,003 \text{ moli/l}$$

C este concentrația molară comună celor două soluții.

Pentru soluția de uree:

Luăm 1 l soluție care conține: $1,003 \cdot 60 = 60,18 \text{ g uree}$ și

$$1\,000 - 60,18 = 939,82 \text{ g apă}$$

$$939,82 \text{ g apă} \dots\dots\dots 1,003 \text{ moli}$$

$$1\,000 \text{ g apă} \dots\dots\dots m_1$$

$$m_1 = 1,067 \frac{\text{moli uree}}{1\,000 \text{ g apă}}$$

Pentru soluția de zahăr:

Luăm 1 l soluție care conține: $1,003 \cdot 342 = 343,026$ g zahăr și

$$1.000 - 343,026 = 656,974 \text{ g apă.}$$

$$656,974 \text{ g apă} \dots\dots\dots 1,003 \text{ moli}$$

$$1.000 \text{ g apă} \dots\dots\dots m_2$$

$$m_2 = 1,527 \frac{\text{moli zahăr}}{1.000 \text{ g apă}}$$

3. O soluție apoasă de glicerină la temperatura de 30°C conține 17 g glicerină la 1 l soluție și are presiunea osmotică egală cu 3 719,556 mm Hg. Determinați masa moleculară a glicerinei.

Rezolvare:

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

$$\frac{3.719,556}{760} = \frac{17}{M} \cdot 0,082 \cdot 323 \Rightarrow M_{\text{glicerina}} = 92.$$

4. Calculați coeficientul osmotic f_0 al unei soluții de AlCl_3 0,5 molară cu $i = 3,792$.

Rezolvare:

$$f_0 = \frac{i}{n} = \frac{3,792}{4} = 0,948.$$

5. Care este punctul de fierbere al unei soluții 1 molal de FeCl_3 în apă, cunoscând factorul Van't Hoff al acesteia 3,986 și constanta ebullioscopică a apei $K_e = 0,52$.

Rezolvare

$$\Delta t = K_e \cdot C$$

$$\Delta t = 0,52 \cdot 1 \cdot 3,986 = 2,073^\circ\text{C.}$$

Temperatura de fierbere a soluției este: $100 + 2,073 = 102,073^\circ\text{C.}$

6. Calculați presiunea osmotică a unei soluții de Na_2CO_3 0,01n la 10°C , cunoscând coeficientul osmotic al acesteia $f_0 = 0,984$.

Rezolvare

$$\pi = C \cdot R \cdot T \cdot i$$

$$i = f_0 \cdot n \Rightarrow i = 0,984 \cdot 3 = 2,952$$

$$\pi = \frac{0,01}{2} \cdot 0,082 \cdot 283 \cdot 2,952 = 0,3425 \text{ atm.}$$

Probleme propuse

1. Care este presiunea osmotică (la 20°C) a unei soluții care conține 50 g perhidrol la 2,5 l?

R: 14,133 atm.

2. Să se determine factorul Van't Hoff al unei soluții 0,5 m de MgCl_2 , cunoscând coeficientul osmotice $f_0=0,975$.

R: $i=2,925$.

3. Calculați punctul de congelare al unei soluții apoase de bicarbonat de magneziu de concentrație 0,5 molală, cunoscând coeficientul osmotice al acesteia $f_0=0,982$ și constanta crioscopică a apei $K_c=1,86$.

R: $-2,74^\circ\text{C}$.

4. Determinați presiunea osmotică a unei soluții 0,2 m de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ la 18°C, cunoscând că are factorul Van't Hoff egal cu 2,543.

R: 12,136 atm.

5. Să se calculeze punctul de fierbere al unei soluții care conține 22,69 g amestec de Na_2CO_3 și KCl în raport molar 10 : 1 la 300 g apă. Se mai dau coeficienții osmotici pentru Na_2CO_3 : $f_0=0,975$ și pentru KCl : $f_0=0,985$, iar constanta ebulioscopică pentru apă este: $K_e=0,52$.

R: $101,0823^\circ\text{C}$.

6. Care este valoarea presiunii osmotice reale a unei soluții dacă valoarea teoretică (calculată) a acestei mărimi este 12,8 atm, iar factorul Van't Hoff este $i=3,478$.

R: 44,518 atm.

1.1.13. ECHILIBRE CHIMICE

Multe din reacțiile chimice par a se desfășura numai într-un singur sens, adică par a fi ireversibile. Însă orice reacție chimică de tipul:

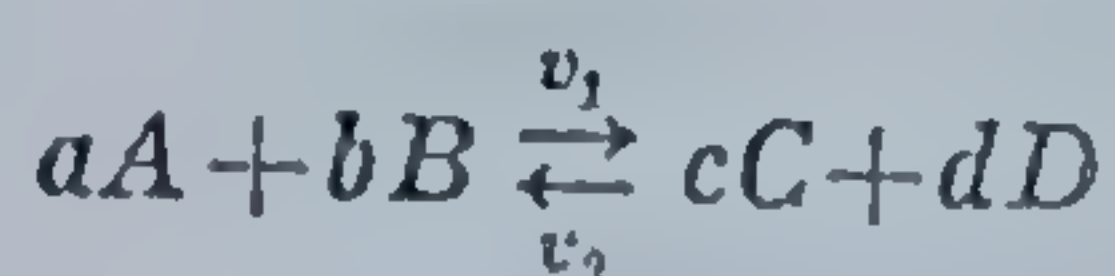


se desfășoară în ambele sensuri adică: $\text{A} + \text{B} \xrightarrow{v_1} \text{C}$ cu viteza v_1 și $\text{C} \xrightarrow{v_2} \text{A} + \text{B}$ cu viteza v_2 . Atunci când $v_1 \gg v_2$ reacția chimică $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ este practic ireversibilă (idem pentru $\text{C} \rightarrow \text{A} + \text{B}$). Când însă cele două viteze de reacție v_1 și v_2 sînt comparabile, atunci se spune că sistemul tinde spre starea de echilibru. Când sistemul a ajuns la echilibru, reacțiile cu vitezele v_1 și v_2 se petrec simultan astfel încît $v_1=v_2$, fiind prezenți cantitativ atît reactanții (A și B) cît și produșii de reacție (C). Obținându-se astfel o stare finală de netransformare chimică. Prin urmare, echilibrul chimic nu este un echilibru static ci un echilibru dinamic.

a. **LEGEA ACȚIUNII MASELOR (GULDBERG ȘI WAAGE).** Ca măsură pentru stabilirea unui echilibru chimic folosește calculul și compararea vitezelor de reacție v_1 și v_2 .

Pentru ca moleculele activate ale substanțelor A și B să reacționeze, trebuie să se ciocnească între ele. Numărul de ciocniri este proporțional cu numărul de molecule. Cum numărul de molecule ale unei substanțe existente în unitatea de volum reprezintă concentrația acelei substanțe, înseamnă că prin creșterea concentrației reactanților (C_A și C_B) crește și viteza de reacție.

Pentru reacția generală:



exprimăm v_1 și v_2 :

$$v_1 = k_1 \cdot C_A^a \cdot C_B^b$$

$$v_2 = k_2 \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

unde k_1 și k_2 se numesc constante de viteză.

Cum am mai arătat, la echilibru $v_1 = v_2$, deci:

$$k_1 \cdot C_A^a C_B^b = k_2 C_C^c \cdot C_D^d$$

Se definește constanta de echilibru K_c prin raportul celor două constante de viteză:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (1)$$

La echilibru, raportul între produsul concentrațiilor produselor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este constant la o temperatură dată. Aceasta este legea acțiunii maselor elaborată de C. M. Guldberg și P. Waage în anul 1867.

Relația (1) este exprimarea matematică a legii acțiunii maselor în funcție de concentrații. Această lege mai poate fi exprimată în funcție de presiuni parțiale și de fracții molare. Din legea gazelor perfecte: $p_A V = n_A \cdot R \cdot T$ obținem:

$$p_A = \frac{n_A \cdot RT}{V} = C_A \cdot RT$$

De unde: $C_A = \frac{P_A}{RT}$. Înlocuim pe C_A în expresia (1) și obținem:

$$K_p = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} \quad (2)$$

iar $K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$ unde $\Delta n = (c+d) - (a+b)$.

Pentru a exprima legea acțiunii maselor în funcție de fracții molare trebuie să ținem cont de:

$$X_A = \frac{n_A}{n}$$

$$P_A = \frac{n_A \cdot P}{n} \quad \text{deci: } P_A = X_A \cdot P$$

Înlocuim în expresia (2) și rezultă:

$$\frac{\left(\frac{X_C \cdot P}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{X_D \cdot P}{RT}\right)^d}{\left(\frac{X_A \cdot P}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{X_B \cdot P}{RT}\right)^b} = K_x \quad (3)$$

iar: $K_c = K_x \cdot \frac{P}{RT}$

Între K_c , K_p și K_x avem deci relațiile:

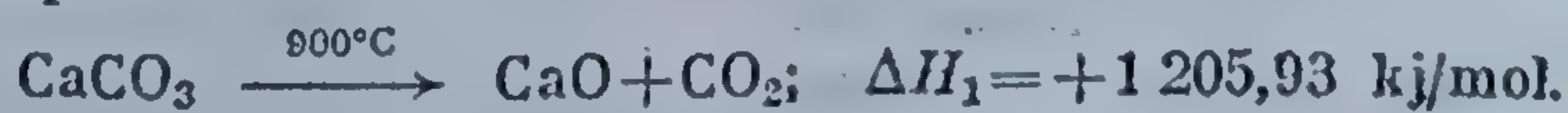
$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = K_x \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta n}$$

b. PRINCIPIUL LUI LE CHATELIER. Principiul echilibrului mobil stabilit de *H. Le Chatelier* (1885) și *K. F. Braun* (1888) este cunoscut sub numele de principiul lui Le Chatelier și stabilește următoarele: „cînd se exercită o constrîngere asupra unui sistem în echilibru, echilibrul tinde să se deplaseze astfel încît să diminueze constrîngerea”.

Factorii de care depinde un echilibru chimic sînt: temperatura, presiunea și concentrația.

Influența temperaturii. Temperatura poate influența favorabil sau nefavorabil asupra deplasării unui echilibru chimic, după cum reacțiile sînt endoterme sau exoterme.

Reacțiile endoterme sînt reacțiile care decurg cu absorbție de căldură. Pentru ca ele să aibă loc este necesară o sursă exterioară de căldură, de exemplu:



Reacțiile exoterme sînt reacțiile care decurg cu degajare de căldură, de exemplu:



Temperatura acționează favorabil asupra reacțiilor endoterme și nefavorabil asupra reacțiilor exoterme.

Influența presiunii. Presiunea poate influența favorabil sau nefavorabil o reacție chimică după cum ea se desfășoară cu micșorare sau mărire de volum, de exemplu reacția de oxidare:



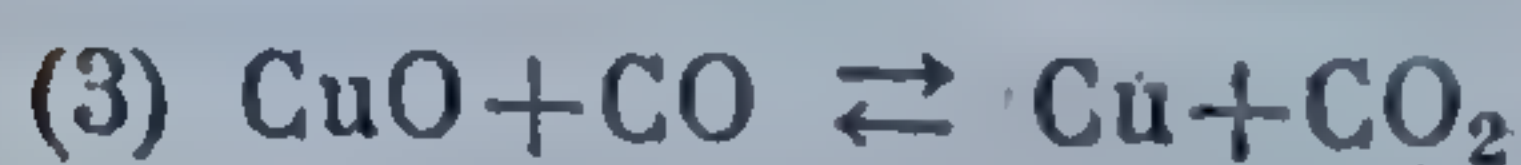
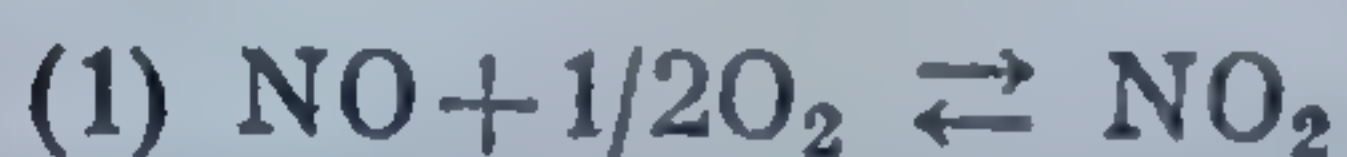
Are loc o micșorare de volum, deci creșterea presiunii acționează favorabil asupra acestei reacții.

Influența concentrației reactanților. La volum constant, cu cît concentrația reactanților este mai mare cu atît reacția se deplasează spre formarea de produși cu consumarea reactanților (conform principiului lui Le Chatelier — cu îndepărtarea constrîngerii).

Cînd volumul variază, concentrațiile vor varia de asemenea și nu se poate prezice nimic cu privire la deplasarea echilibrului.

Probleme rezolvate

1. a) Scrieți expresia după care se calculează constanta de echilibru în cazul următoarelor reacții reversibile:



b). Considerînd că reactanții se introduc în reacție în raport stoechiometric, convertindu-se parțial în produși, exprimați K_p în cazul echilibrelor (1)–(4) și K_c în cazul echilibrului (5).

Rezolvare

a) (1)
$$K_c = \frac{C_{\text{NO}_2}}{C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

(2)
$$K_c = \frac{C_{\text{NH}_3}^2}{C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3}$$

(3)
$$K_c = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}}}$$

$$(4) \quad K_c = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}$$

$$(5) \quad K_c = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

b) (1) Moli inițiali: 1 0,5 0 $A_i = 1,5$ moli

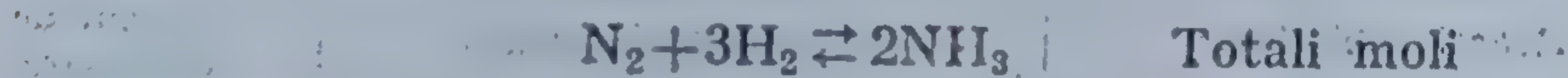


Moli finali: 1-x 0,5-x x $A_f = 1,5-x$ moli

Pres. parțiale: $\frac{1-x}{1,5-x} p$ $\frac{0,5-x}{1,5-x} p$ $\frac{x}{1,5-x} p$

$$K_p = \frac{\frac{x}{1,5-x} p}{\frac{1-x}{1,5-x} p \cdot \left(\frac{0,5-x}{1,5-x} p\right)^{1/2}} = \frac{x}{1-x} \left(\frac{1,5-x}{0,5-x}\right)^{1/2} p^{-1/2} \text{atm}^{-1/2}$$

(2) Moli inițiali: 1 3 0 $A_i = 4$ moli



Moli finali: 1-x 3-3x 2x $A_f = 4-2x$ moli

Pres. parțiale: $\frac{1-x}{2(2-x)} p$ $\frac{3(1-x)}{2(2-x)} p$ $\frac{2x}{2(2-x)} p$

$$K_p = \frac{\left[\frac{2x}{2(2-x)} p\right]^2}{\frac{1-x}{2(2-x)} p \cdot \left[\frac{3(1-x)}{2(2-x)} p\right]^3} = \frac{16x^2(2-x)^2}{27p^2(1-x)^4} \text{atm}^{-2}$$

(3) Moli inițiali: 1 0 0 $A_i = 1$



Moli finali: 1-x x x $A_f = 1$

Pres. parțiale: $(1-x) \cdot p$ $x \cdot p$ $x \cdot p$

$$K_p = \frac{x \cdot p}{(1-x) \cdot p} = \frac{x}{1-x}$$

(4) Moli inițiali: 1 1 0 $A_i = 2$



Moli finali: $1-x$ $1-x$ $2x$ $A_f=2$

Pres. parțiale: $\frac{1-x}{2} \cdot p$ $\frac{1-x}{2} \cdot p$ $\frac{2x}{2} \cdot p$

$$K_p = \frac{x^2 \cdot p^2}{\frac{1-x}{2} p \cdot \frac{1-x}{2} p} = \frac{4x^2}{(1-x)^2}$$

(5) Moli inițiali: 1 1 0 0 $A_i=2$



Moli finali: $1-x$ $1-x$ x x $A_f=2$

$$K_c = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

2. Se dau echilibrele din tabelul 1.6. Completați ultima coloană a tabelului, indicînd printr-o săgeată sensul de deplasare a echilibrelor (1)–(5) la aplicarea factorului de influență.

Tabelul 1.6. Aplicarea principiului lui Le Chatelier unor echilibre chimice

Reacția chimică	Factorul de influență	Sensul de deplasare
(1) $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + Q$ (2) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 - Q$ (3) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ (5) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	Creșterea temperaturii Creșterea temperaturii 1. Adăugare de CH_3COOH 2. Adăugare de apă Adăugare de fier Creșterea presiunii	

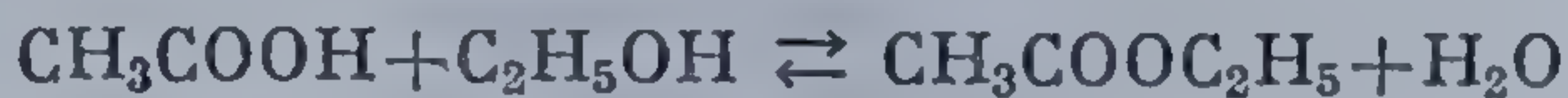
Rezolvare

(1) \leftarrow ; (2) \rightarrow ; (3) 1. \rightarrow ; 2. \leftarrow ; (4) nu infl; (5) \rightarrow

3. 1 mol de acid acetic se esterifică cu 1,5 mol alcool etilic. La echilibru se obține valoarea 4 pentru constanta de echilibru. Care este proporția (%) de alcool transformată ?

Rezolvare

Ecuația echilibrului de esterificare este:



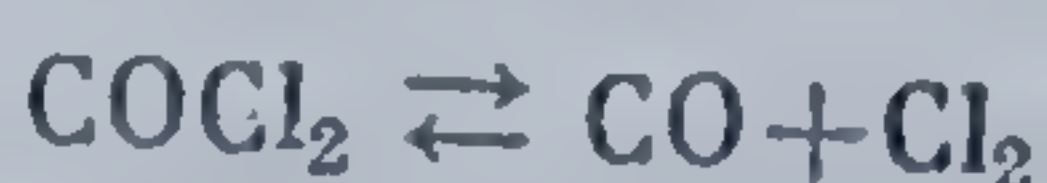
Moli finali: $1-x$ $1,5-x$ x x

$$K = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1,5-x)} = \frac{x^2}{(1-x)(1,5-x)} = 4$$

de unde rezultă: $x=0,78475$ moli reactant transformat. Proportia de alcool transformată va fi deci:

$$\% \text{ alcool transf.} = \frac{0,78475}{1,5} \cdot 100 = 52,317\%.$$

4. Într-un vas închis cu capacitatea de 4 l se încălzește fosgen care se descompune conform ecuației:



La o anumită temperatură se transformă 80% din cantitatea inițială de fosgen. Cunoscând valoarea constantei de echilibru $K=0,5$ să se determine:

- a) Câți moli de fosgen s-au aflat inițial în vas;
- b) Concentrațiile la echilibru ale celor trei substanțe.

Rezolvare

- a) Notăm cu x — concentrația inițială a fosgenului. Concentrațiile celor trei substanțe la echilibru vor fi:

$$C_{\text{COCl}_2} = x - 0,8x = 0,2x$$

$$C_{\text{CO}} = 0,8x$$

$$C_{\text{Cl}_2} = 0,8x$$

Înlocuind cu relația pentru constanta de echilibru:

$$K = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{Cl}_2}}{C_{\text{COCl}_2}} = \frac{0,8x \cdot 0,8x}{0,2x} = 0,5 \Rightarrow x = 0,15625 \text{ mol/l.}$$

Cantitatea inițială de fosgen din vas a fost:

$$0,15625 \cdot 4 = 0,625 \text{ moli COCl}_2$$

- b) Concentrațiile celor trei substanțe la echilibru se calculează înlocuind valoarea lui x în expresiile de la pct. a:

$$C_{\text{COCl}_2} = 0,2 \cdot 0,15625 = 0,03125 \text{ mol/l}$$

$$C_{\text{CO}} = C_{\text{Cl}_2} = 0,8 \cdot 0,15625 = 0,125 \text{ mol/l.}$$

Probleme propuse

- 1. Care este concentrația unui gaz aflat la temperatura de 0°C și presiunea 4 atm?

R: 0,1786 mol/l.

- 2. Se amestecă 4 l H_2 de concentrație 0,5 mol/l cu 15 l Cl_2 de concentrație 0,8 mol/l. Cunoscând $K=4,8$ aflați concentrațiile la echilibru

ale celor trei substanțe care se formează dacă amestecul inițial se aduce în condiție de reacție.

R: $C_{H_2} = 0,0131 \text{ mol/l}$; $C_{Cl_2} = 0,5395 \text{ mol/l}$; $C_{HCl} = 0,1843 \text{ mol/l}$.

1.1.14. DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ ȘI ELECTROCHIMIE

a. Disocierea unei combinații chimice în particule cu sarcină electrică — ioni — se numește *disociere electrolitică* sau *ionică*. Teoria disocierii electrolitice a fost enunțată de S. Arrhenius (1887) și stabilește că: „un electrolit dizolvat în apă scindează spontan în ioni cu sarcină pozitivă și ioni cu sarcină negativă”. Disocierea electrolitică este un proces reversibil. Exemplu



Se definește *grad de disociere* α : fracțiunea de molecule disociate în ioni raportată la numărul total de molecule dizolvate.

$$\alpha = \frac{\text{Nr. molecule disociate}}{\text{Nr. molecule dizolvate}}; \quad \alpha \in [0, 1].$$

Cînd reacția de ionizare a electrolitului are loc în apă, se obișnuiește ca gradul de disociere α să fie denumit *grad de ionizare*. După valoarea gradului de disociere, electrolizii pot fi de două tipuri:

— electrolizi tari care disociază practic complet ($\alpha \rightarrow 1$). Ex.: KCl, NaBr, $CuSO_4$, NaOH, $Ca(OH)_2$, HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 etc.;

— electrolizi slabi care sînt puțin disociați ($\alpha \rightarrow 0$)
Ex.: CH_3COOH , C_6H_5COOH , NH_4OH , CH_3NH_2 , $CdCl_2$, $HgCl_2$ etc.

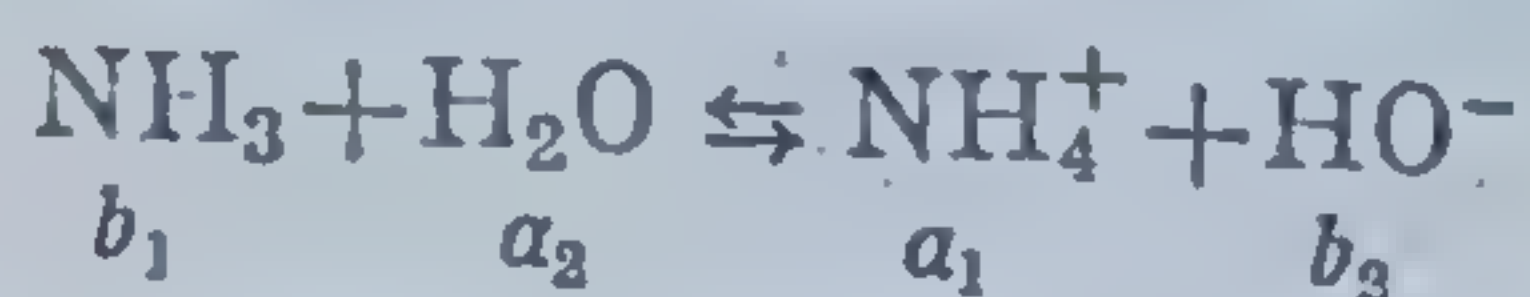
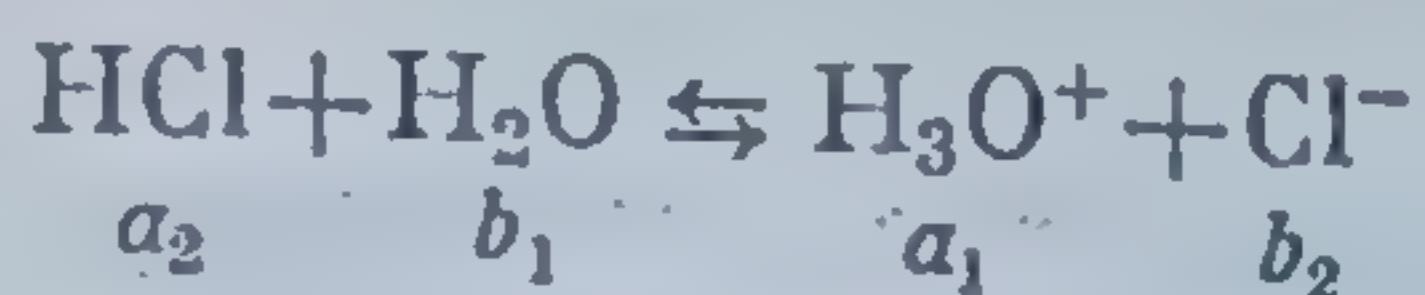
Teoria transferului de protoni elaborată de J. N. Brønsted și T. M. Lowry în 1923 este o teorie mai generală despre acizi și baze care corectează unele limitări ale teoriei lui Arrhenius. După această teorie: o reacție acido-bazică include totdeauna un transfer de proton: acidul este un donor de proton iar baza este un acceptor de proton.

Așadar, o bază este totdeauna conjugată acidului și invers; împreună formează o pereche conjugată acid—bază.

Cedarea unui proton se numește *protoliză* iar transferul unui proton se numește *reacție protolitică*.

H_3O^+ este cel mai puternic acid care poate exista în apă, iar OH^- este cea mai tare bază în soluție apoasă.

Exemple de cupluri acid—bază conjugată:

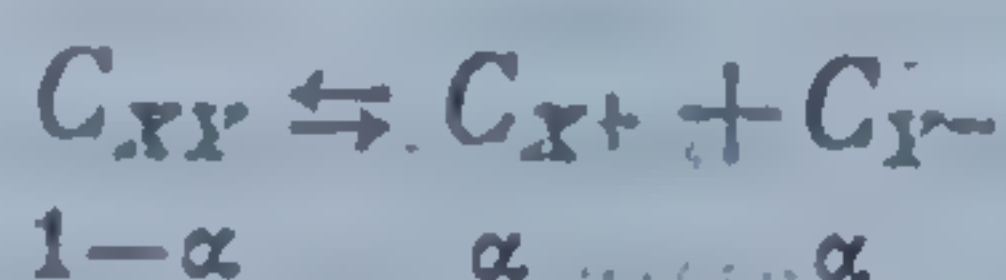


Definim *constantă de ionizare sau disociere* a unui electrolit XY:



$$K_c = \frac{C_{\text{X}^+} \cdot C_{\text{Y}^-}}{C_{\text{XY}}}$$

W. Ostwald în 1888 stabilește relația între gradul de ionizare și constanta de ionizare a electrolitilor slabi, expresie care se numește *legea diluției a lui Ostwald* (1):



$$\frac{(\alpha \cdot C) \cdot (\alpha \cdot C)}{(1-\alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$K_c = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \quad (1)$$

Deoarece, în cazul soluțiilor diluate, concentrația apei poate fi considerată constantă (55,5 moli $\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ apă la 20°C), ea este inclusă în constanta de echilibru: $K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = K_a$ unde K_a este constanta de aciditate. Exemplu:



$$K_a = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

și: $K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$; când $\alpha \rightarrow 0$ $K_a = \alpha^2 C$

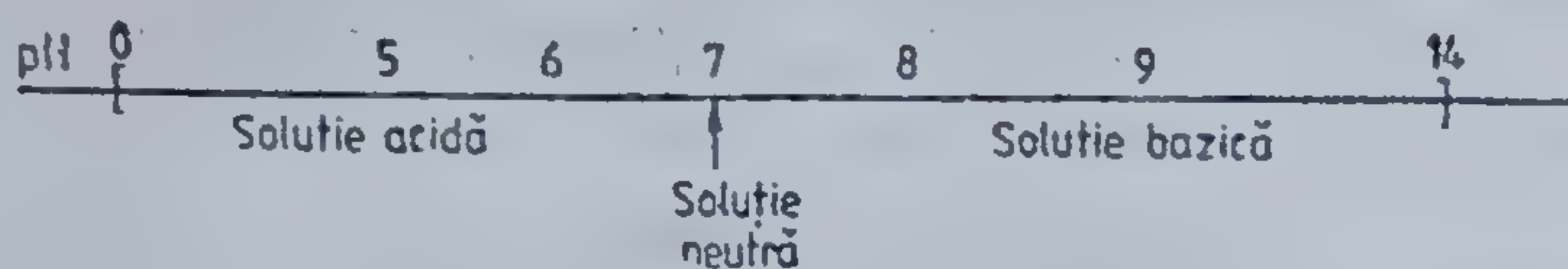
b. pH și produs de solubilitate P_s

1. pH. În anul 1909 S. Sørensen a propus exprimarea sub formă logaritmică a concentrației ionilor de hidrogen dintr-o soluție apoasă.

Logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen dintr-o soluție se numește *exponent de hidrogen* sau pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Variația pH-ului în soluții acide, neutre și bazice este următoarea:



Pentru exprimarea tăriei acizilor respectiv a bazelor lor conjugate, se folosește o singură scară care este ilustrată de relația:

$$pK_a + pK_b = pK_{H_2O}$$

unde: $pK_{H_2O} = 14$

$$pK_a + pK_b = 14$$

iar: $pK_a = -\log K_a$ și $pK_b = -\log K_b$

în care K_a și K_b reprezintă constanta de aciditate și respectiv constanta de bazicitate a unui cuplu acid—bază conjugată.

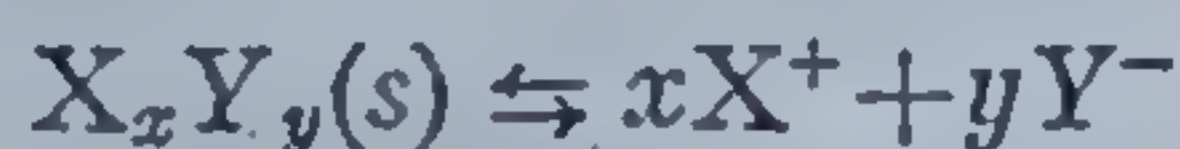
2. Produs de solubilitate. Dacă o soluție este saturată cu o sare cu solubilitate mică (anexa 4), atunci între sarea solidă în exces și ionii din soluție există un echilibru. În cazul FeS — o sare puțin solubilă — echilibrul este:



$$K = \frac{C_{Fe^{2+}} \cdot C_{S^{2-}}}{C_{FeS}}$$

$$\text{dar } C_{FeS} = \text{const} \Rightarrow K = C_{Fe^{2+}} \cdot C_{S^{2-}}$$

iar K este produsul de solubilitate respectiv produsul de solubilitate al sulfurii de fier (care se mai notează $P_{s_{FeS}}$). Pentru cazul general:



$$P_s = C_{X^+}^x \cdot C_{Y^-}^y$$

dacă o soluție este saturată cu o sare, produsul concentrațiilor (activităților) ionilor componenți, ridicate la puteri egale cu coeficienții stoechiometrici, este constant.

c. OXIDO-REDUCERE. Starea sau numărul de oxidare este un număr convențional atribuit elementelor într-o combinație chimică. Se consideră că starea de oxidare este numărul care reprezintă sarcina electrică pe care ar avea-o atomul dacă — în mod convențional — electronii dintr-un compus ar fi atribuiți atomilor componenți (anexele 5 și 2).

Oxidarea este definită drept un proces prin care un atom cedează electroni unui alt atom. Reducerea este procesul invers oxidării. Substanțele care se reduc se numesc *agenți de oxidare*, iar substanțele care se oxidează se numesc *agenți de reducere*. Din punct de vedere electronic oxidarea și reducerea se reprezintă schematic astfel:

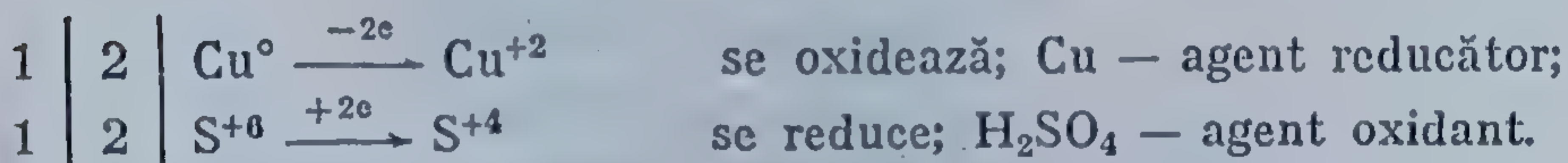
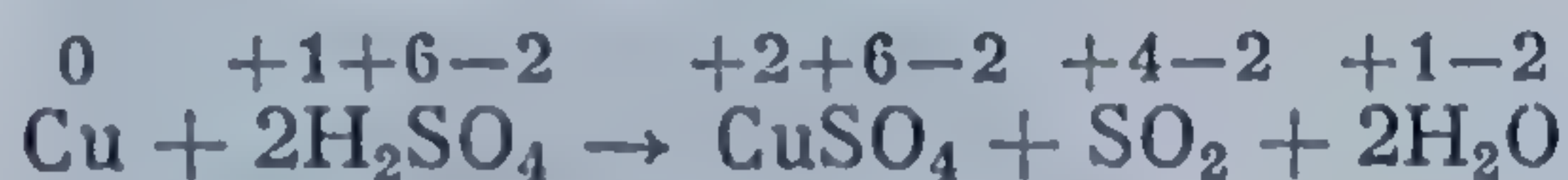
OXIDARE

... -4 -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4 +5 +6 +7 ...

REDUCERE

Reacțiile care au loc cu transfer de electroni se numesc *reacții de oxido-reducere* sau *reacții redox*.

Exemplu



Se poate defini de asemenea *echivalentul de oxidare* sau *echivalentul de reducere* ca fiind cantitatea de substanță care poate accepta sau elibera un electron. Acesta, exprimat în grame, reprezintă echivalentul redox al substanței respective.

d. ELECTROLIZA — LEGILE LUI FARADAY. Pentru a se efectua electroliza se folosește o celulă electrolitică formată din doi electrozi cufundați într-o soluție de electrolit. Electrozii sînt legați la o sursă de curent. Schema unui astfel de montaj este prezentată în figura 1.10. Mișcarea dirijată a ionilor în soluție se numește *migrare*. Ajungînd la electrozi ionii se descarcă:

— ionii pozitivi sau cationii migrează la catod (—) de unde acceptă electroni (se reduc) transformîndu-se în atomi neutri sau în ioni cu sarcină pozitivă mai mică;

— ionii negativi sau anionii migrează la anod (+) unde cedează electroni (se oxidează) trecînd în atomi liberi sau grupe de atomi (radicali).

Cationii se descarcă la catod invers seriei activității a lui Beketov:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Au

ordinea de descărcare

Anionii se descarcă conform seriei:



ordinea de descărcare

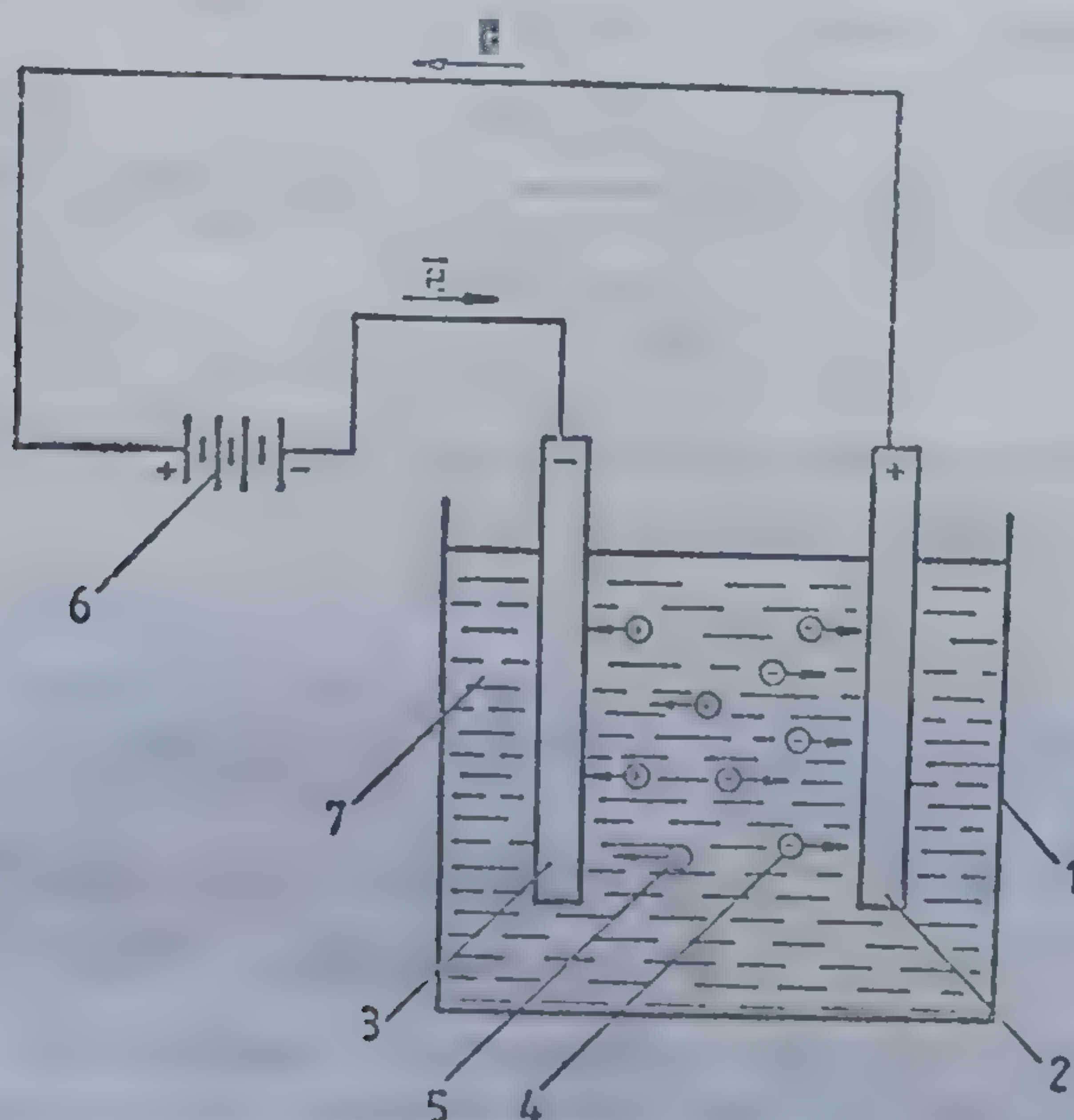


Fig. 1.10. Schema unei celule de electroliză:

1 — celulă electrolitică; 2 — anod; 3 — catod; 4 — anion; 5 — cation; 6 — sursă electromotoare; 7 — electrolit în soluție sau topitură.

Pe bază experimentală, M. Faraday (1832—1833) a descoperit legile electrolizei sau legile lui Faraday care sînt în număr de două și se enunță astfel:

1. Cantitatea de substanță transformată la electrod este proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin electrolit:

$$m = k \cdot i \cdot t = k \cdot Q$$

unde: m este masa substanței transformate la electroliză;

k — o constantă de proporționalitate numită echivalent electrochimic;

i — intensitatea curentului, A;

t — timpul de electroliză, s;

Q — cantitatea de electricitate care trece prin electrolit.

2. Cantitățile de substanță diferite, transformate la electrozi, de aceeași cantitate de electricitate, sînt proporționale cu echivalenții lor chimici.

Deci 1 echivalent gram din orice substanță poate fi depus de 96 500 C, 26,8 Ah sau un faraday (1 F).

Între E — echivalentul chimic, F — faraday și k — echivalentul electrochimic* se află relația:

$$E = k \cdot F$$

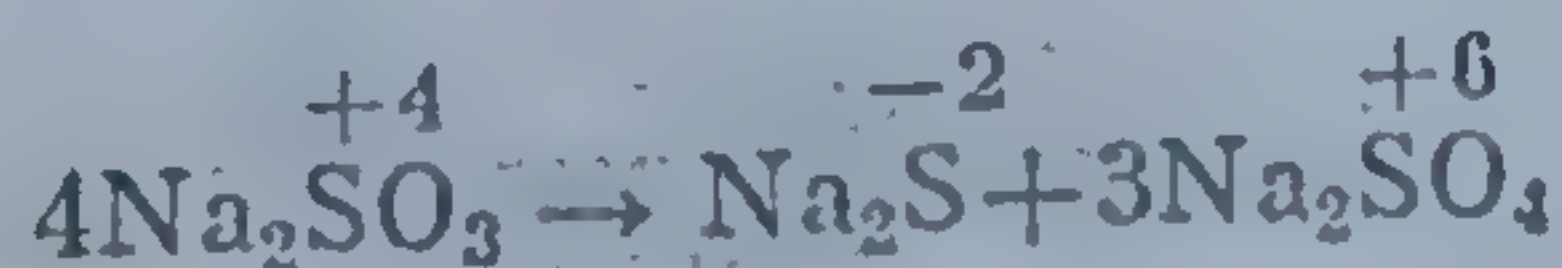
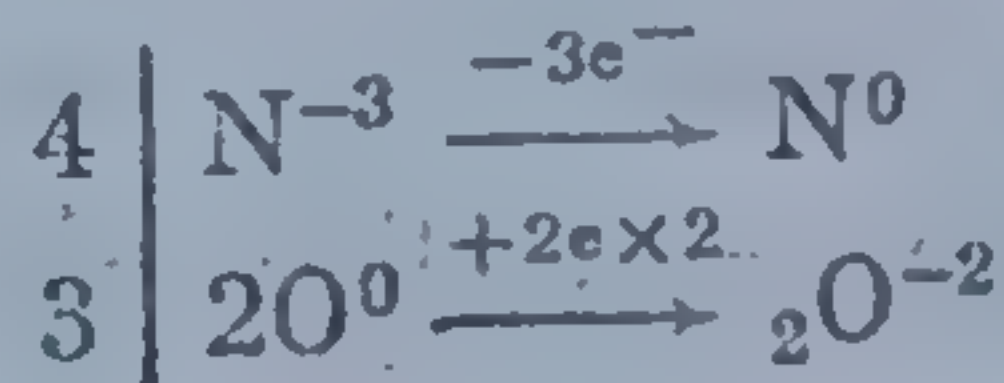
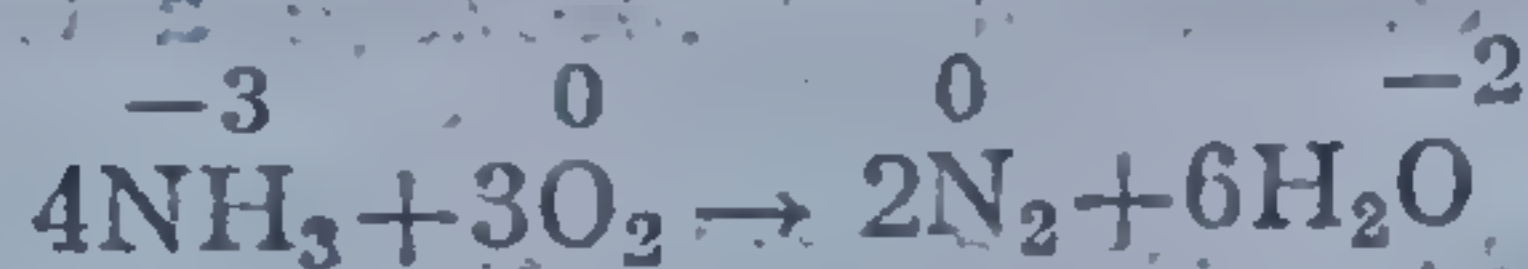
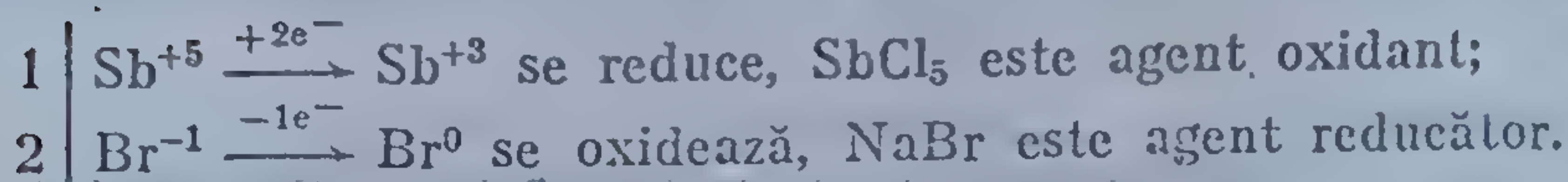
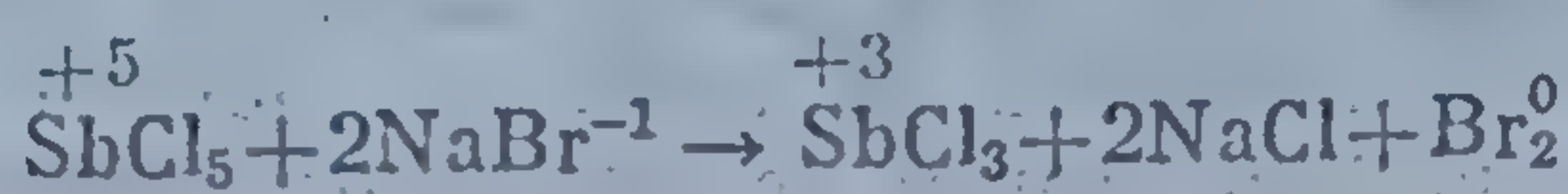
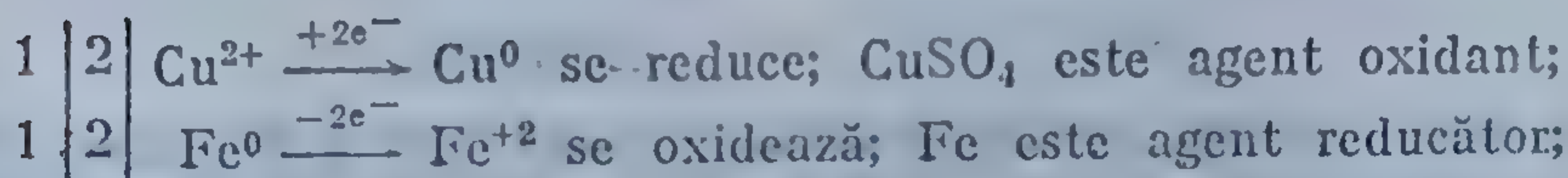
Randamentul de curent este raportul dintre cantitatea de substanță efectiv separată la electrod și cantitatea de substanță teoretică — calculată cu legile lui Faraday.

Probleme rezolvate

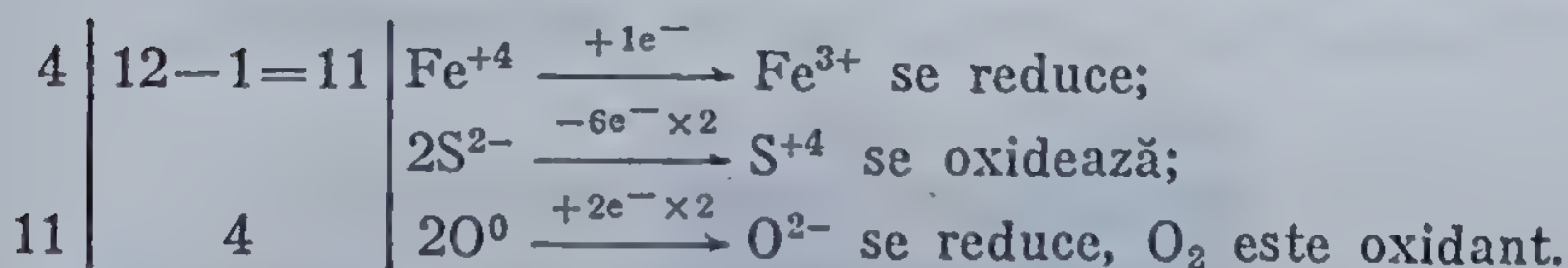
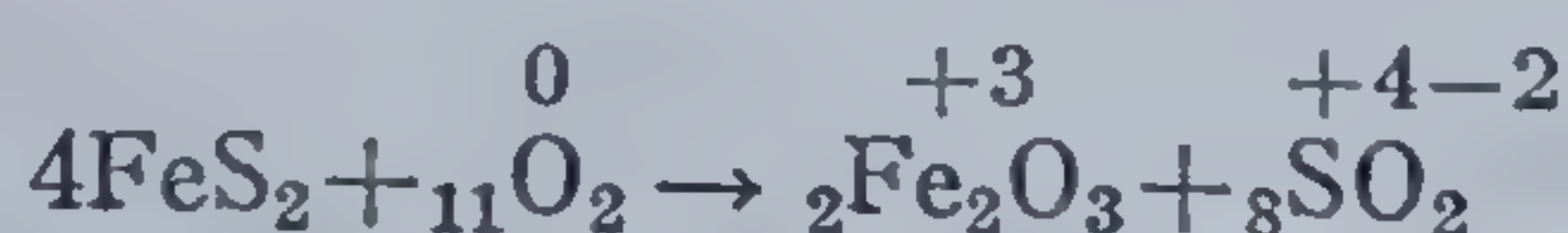
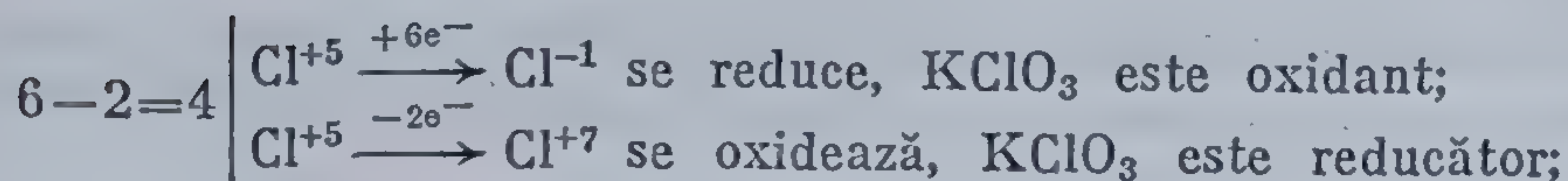
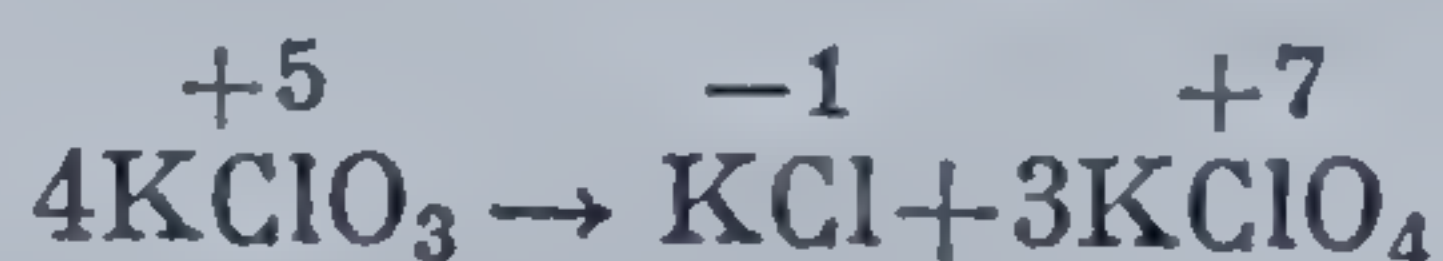
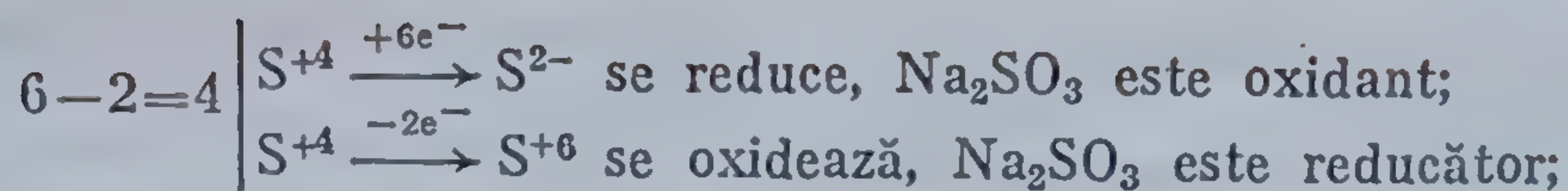
1. Discutați următoarele procese de oxido-reducere:



Rezolvare



* Echivalentul electrochimic reprezintă cantitatea de substanță pusă în libertate la un electrod de un curent cu intensitatea de un amper, timp de o secundă.



2. Care este gradul de ionizare α al acidului cianhidric într-o soluție 0,1n știind $K_a = 7,2 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$7,2 \cdot 10^{-10} = \frac{\alpha^2 \cdot 0,1}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 1,4198 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha \simeq 0,0142\%$$

3. Într-o soluție de CH_3COOH de concentrație 0,15 molar, acidul este ionizat în proporție de 2%. Calculați cum se modifică concentrația ionului hidroniu la adăugarea de acetat de potasiu de concentrație 0,15 moli/l. Acetatul de potasiu în această soluție ionizează în proporție de 85%.

Rezolvare

Trebuie să aflăm constanta de ionizare a CH_3COOH în sol.

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,15 - \frac{2}{100} \cdot 0,15 = 0,147 \text{ moli/l}$$

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{2}{100} \cdot 0,15 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$K_a = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}_3\text{O}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$K_a = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-3}}{0,147} = 6,122 \cdot 10^{-5}$$

La introducerea acetatului de potasiu avem în soluție o concentrație x — a ionilor de hidroniu.

$$C'_{H_3O^+} = x$$

$$C'_{CH_3COOH} = 0,15 - x$$

$$C'_{CH_3COO^-} = x + 0,85 \cdot 0,15$$

Introducem aceste valori în expresia lui K_a :

$$K_a = \frac{(x + 0,85 \cdot 0,15) \cdot x}{0,15 - x} = 6,122 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x = 7,055 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Făcînd raportul celor două concentrații a ionilor hidroniu:

$$\frac{3 \cdot 10^{-3}}{7,055 \cdot 10^{-5}} = 42,523$$

observăm că s-a micșorat concentrația ionilor de hidroniu de 42,523 ori.

4. Care este pH-ul unei soluții de bază AOH 0,2 m cu gradul de ionizare 85%.

Rezolvare

$$C_{OH^-} = nc \cdot \alpha = 1 \cdot 0,2 \cdot 0,85 = 0,17 \text{ moli/l}$$

$$pOH = -\lg [OH^-] = 0,7696$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,7696 = 13,2304.$$

5. Care este gradul de ionizare într-o soluție de K_2SO_4 în care se găsesc 0,6 moli K^+ alături de 0,02 moli K_2SO_4 neionizat.

Rezolvare

$$\alpha = \frac{\text{moli ionizați}}{\text{moli dizolvați}}$$

$$\text{moli } K_2SO_4 \text{ ionizați} = \frac{0,6}{2} = 0,3 \text{ moli}$$

$$\text{moli } K_2SO_4 \text{ dizolvați} = 0,3 + 0,02 = 0,32 \text{ moli}$$

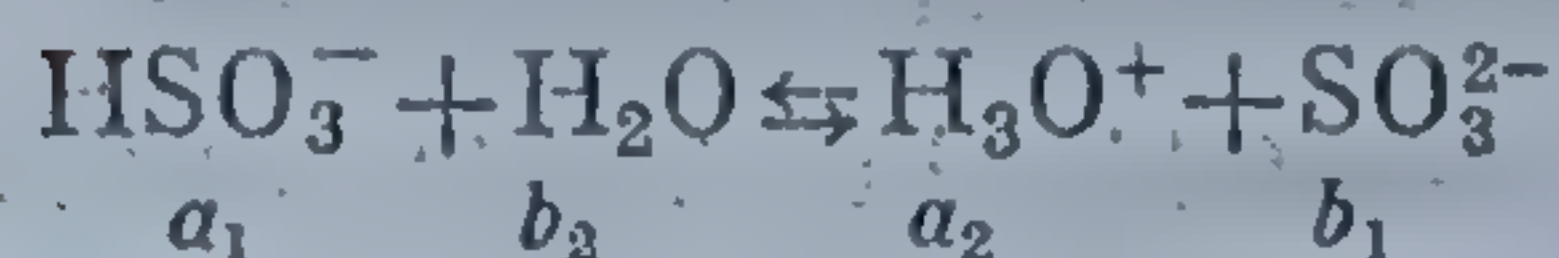
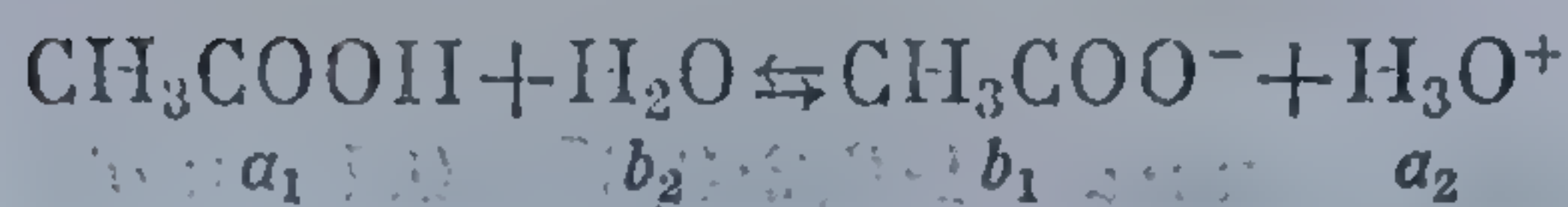
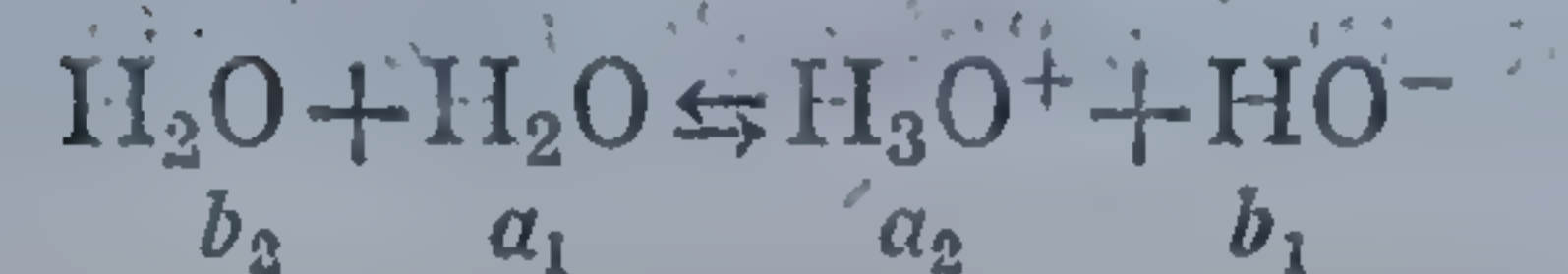
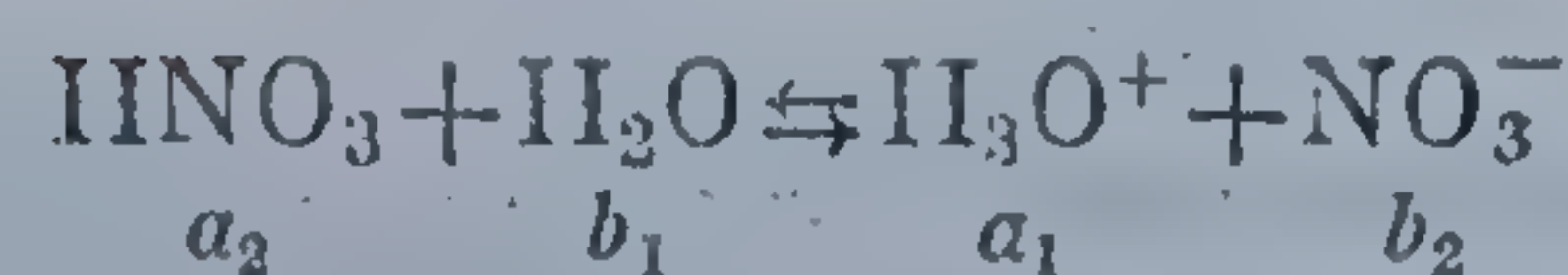
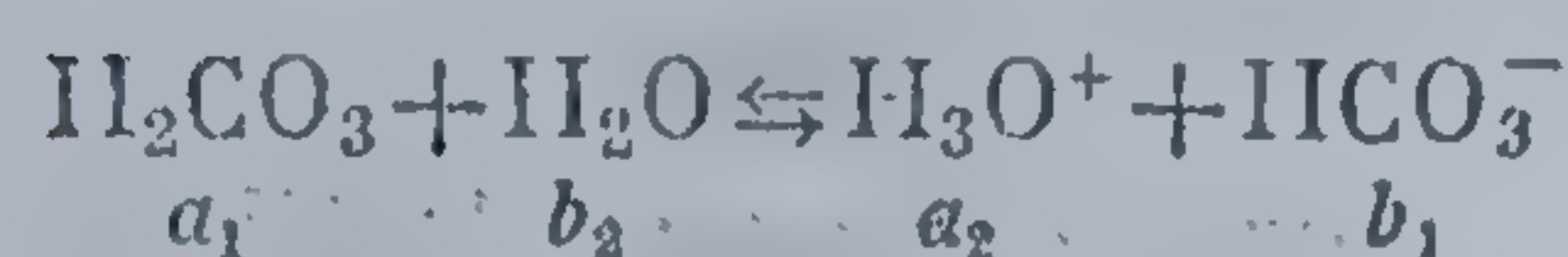
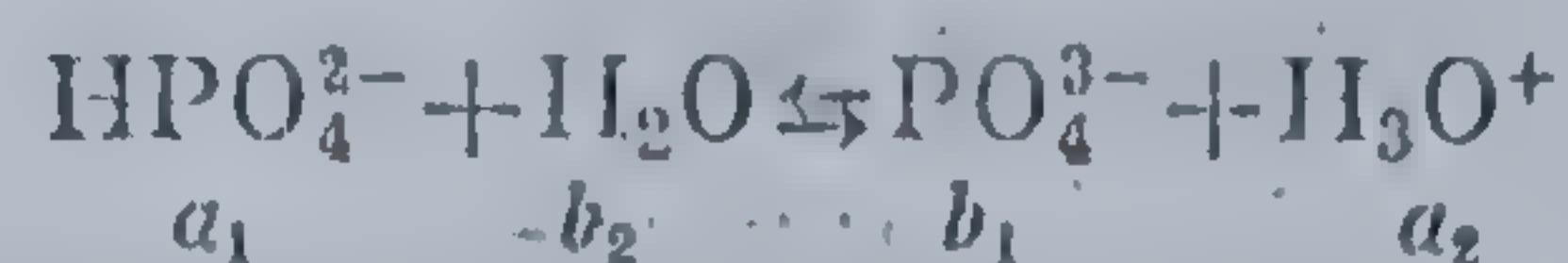
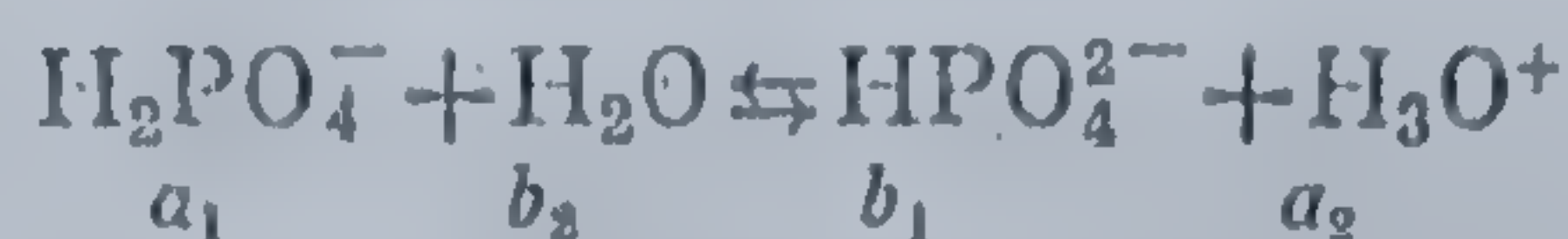
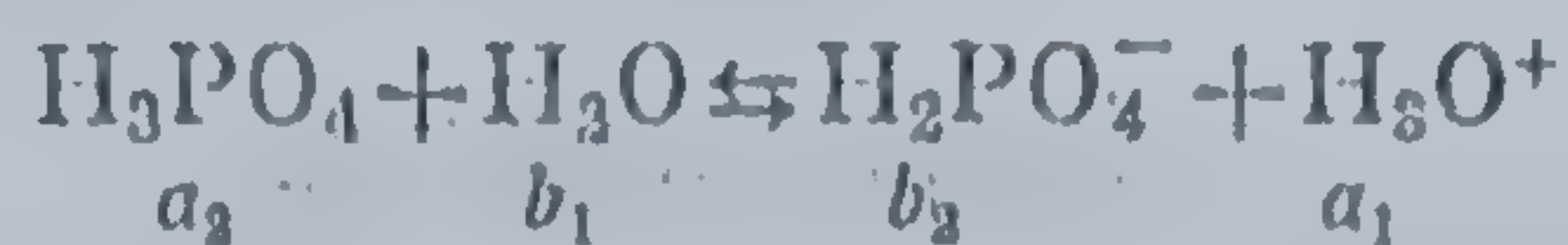
$$\alpha = \frac{0,3}{0,32} = 0,9375 = 93,75\%.$$

6. Arătați care sînt cuplurile conjugate acid-bază din echilibrele care se stabilesc la:

— ionizarea H_3PO_4 , H_2CO_3 , HNO_3

- ionizarea H_2O
- ionizarea în soluție apoasă a CH_3COOH și KHSO_3 .

Rezolvare



7. Determinați a. Care este concentrația Cl^- în cazul unei soluții saturate de AgCl care are $P_s = 1,73 \cdot 10^{-10}$.

b) Care este P_s al hidroxidului de calciu știind concentrația ionilor Ca^{2+} egală cu $1,11 \cdot 10^{-2}$.

Rezolvare



$$P_{s_{\text{AgCl}}} = 1,73 \cdot 10^{-10} = s \cdot s$$

unde s este solubilitatea (moli/l) AgCl în apă pură

$$\Rightarrow s = 1,315 \cdot 10^{-5}$$

$$C_{\text{Cl}^-} = 1,315 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l}$$



$$P_s = C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}^2$$

Dacă C este solubilitatea $\text{Ca}(\text{OH})_2$, atunci:

$$P_s = C(2C)^2 = 4C^3$$

$$P_s = 4(1,11 \cdot 10^{-2})^3 = 5,4705 \cdot 10^{-6}$$

8. Ce cantitate de metal se separă dintr-o soluție de piatră vînă în urma electrolizei timp de 1 h cu un curent de intensitate 20 A. Randamentul de curent este 80%.

Rezolvare

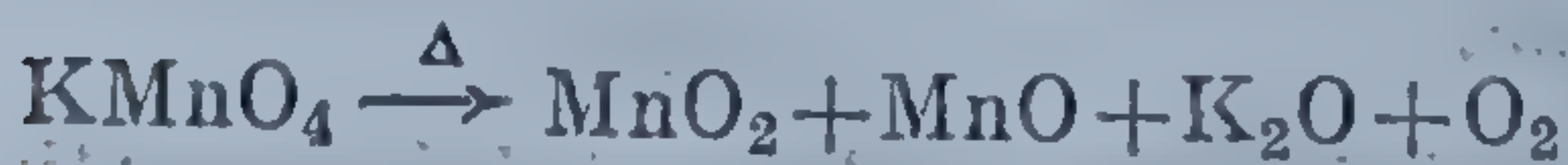
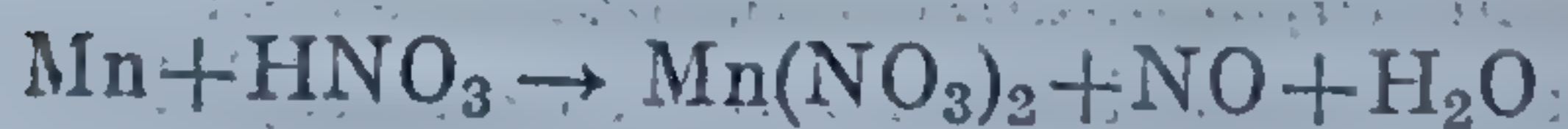
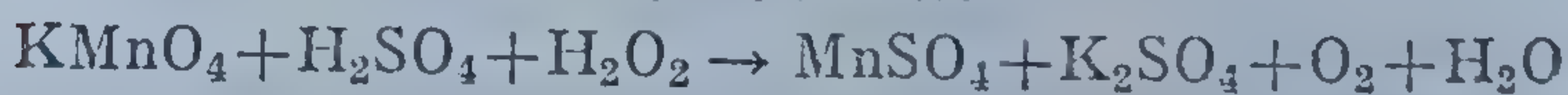
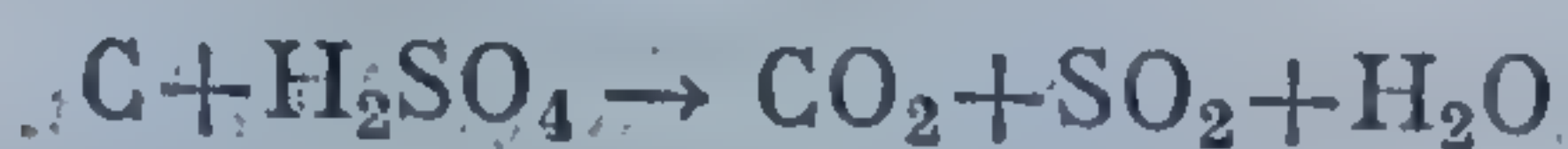
$$Q = 3\,600 \cdot 20 = 72\,000 \text{ C}$$

$$\text{Nr. echiv. g Cu} = \frac{72\,000 \cdot 0,8}{96\,500} = 0,597$$

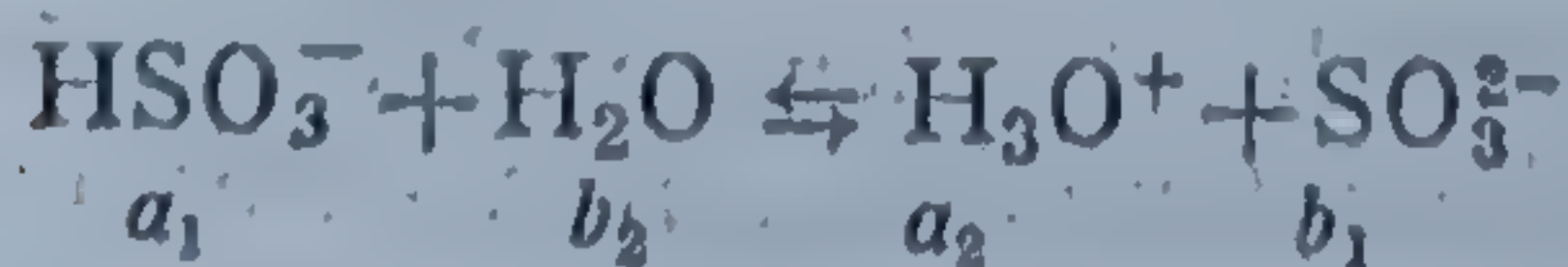
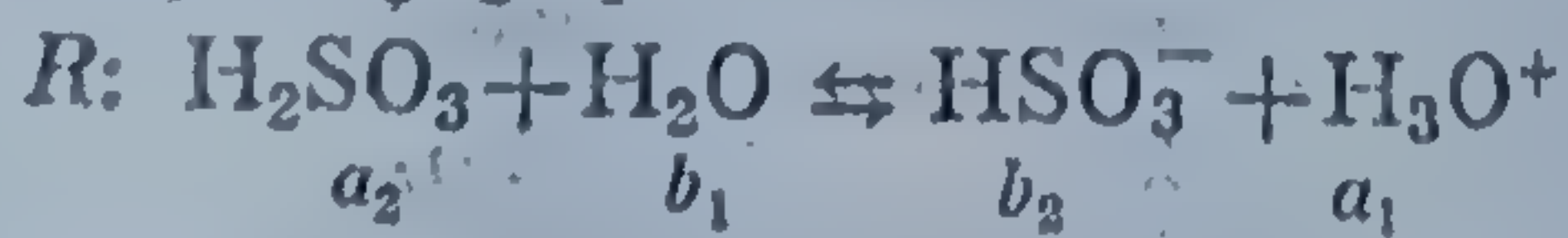
$$\text{g Cu} = 0,597 \cdot 32 = 19,104 \text{ g.}$$

Probleme propuse

1. Egalați prin REDOX următoarele procese chimice:



2. Arătați care sînt cuplurile acid — bază conjugate în ionizarea H_2SO_3 și $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.



idem pentru $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

3. Care este gradul de ionizare a unui acid HX într-o soluție $M/5$, dacă constanta lui de ionizare este: $K = 5 \cdot 10^{-7}$.

R: 0,158%.

4. Determinați pH-ul unei soluții de acid acetic ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) de concentrație $M/10$.

R: $pH = 2,866$.

5. În cât timp se depun 10 g Ag dintr-o soluție de $AgNO_3$ electroli-
zată cu un curent de intensitate 10 A la un randament de curent 75%.

R: 19,856 min.

1.1.15. LEGILE RADIOACTIVITĂȚII

Proprietatea pe care o au unele elemente de a emite, în mod con-
tinuu, fără intervenții din afară, radiații invizibile cu proprietăți spe-
cifice, se numește *radioactivitate (naturală)*.

Radiațiile sînt de trei tipuri:

— radiații α — care sînt nuclee de heliu; au masa egală cu patru
unități de masă și posedă două sarcini electrice pozitive;

— radiații β — sînt electroni care se deplasează cu viteza apro-
piată de viteza luminii;

— radiații γ — sînt de natură ondulatorie ca și lumina.

Emiterea radiațiilor α și β se datorește dezintegrării nucleelor
atomilor unor elemente, rezultînd izotopi.

Legea dezintegrării radioactive se enunță astfel: numărul de atomi
ai elementului radioactiv care se dezintegrează în unitatea de timp
este proporțional cu numărul total al atomilor prezenți:

$$\Delta N = N \cdot \lambda \cdot \Delta t$$

$T_{1/2}$ se numește *timp de înjumătățire* sau perioadă de înjumătățire
și reprezintă timpul în care jumătate din cantitatea inițială de element
radioactiv se dezintegrează.

λ — constanta de dezintegrare a elementului respectiv;

$1/\lambda$ — durata medie de viață a elementului și se notează cu t

$$t = 1,44 T_{1/2} \quad \text{pentru că:} \quad t = \frac{1}{\lambda} \quad \text{iar} \quad \lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}}$$

Poziția în sistemul periodic și masele atomice ale elementelor rezul-
tate prin dezintegrare se stabilesc pe baza legii de deplasare Fajans-Soddy:

1. Cînd un element sau izotop radioactiv emite o particulă α trece
în altul cu masa atomică mai mică cu patru unități și cu numărul de
ordine mai mic cu două unități



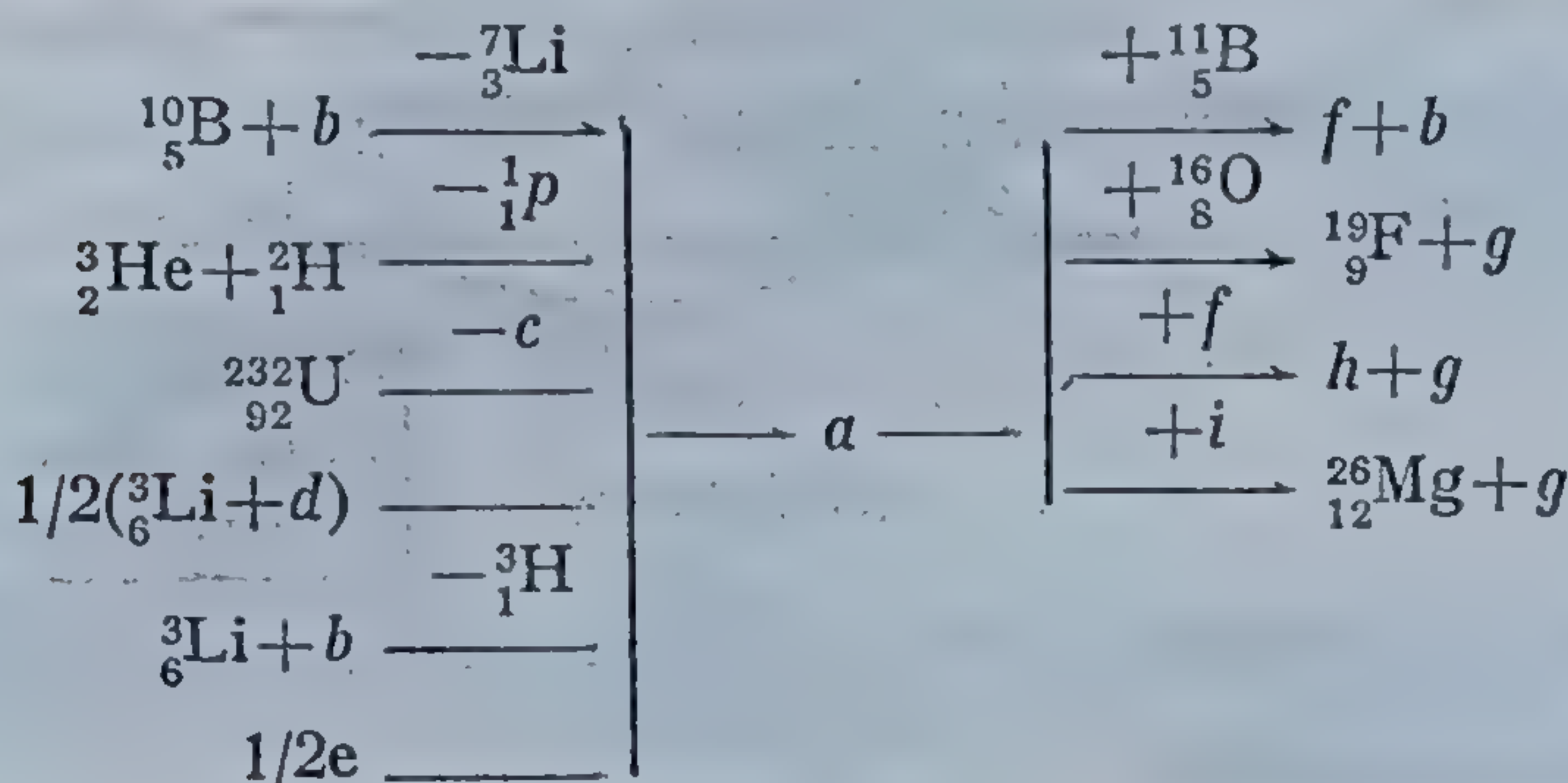
2. Elementul care ia naștere printr-o dezintegrare β își păstrează masa atomică, însă numărul de ordine crește cu o unitate față de elementul inițial



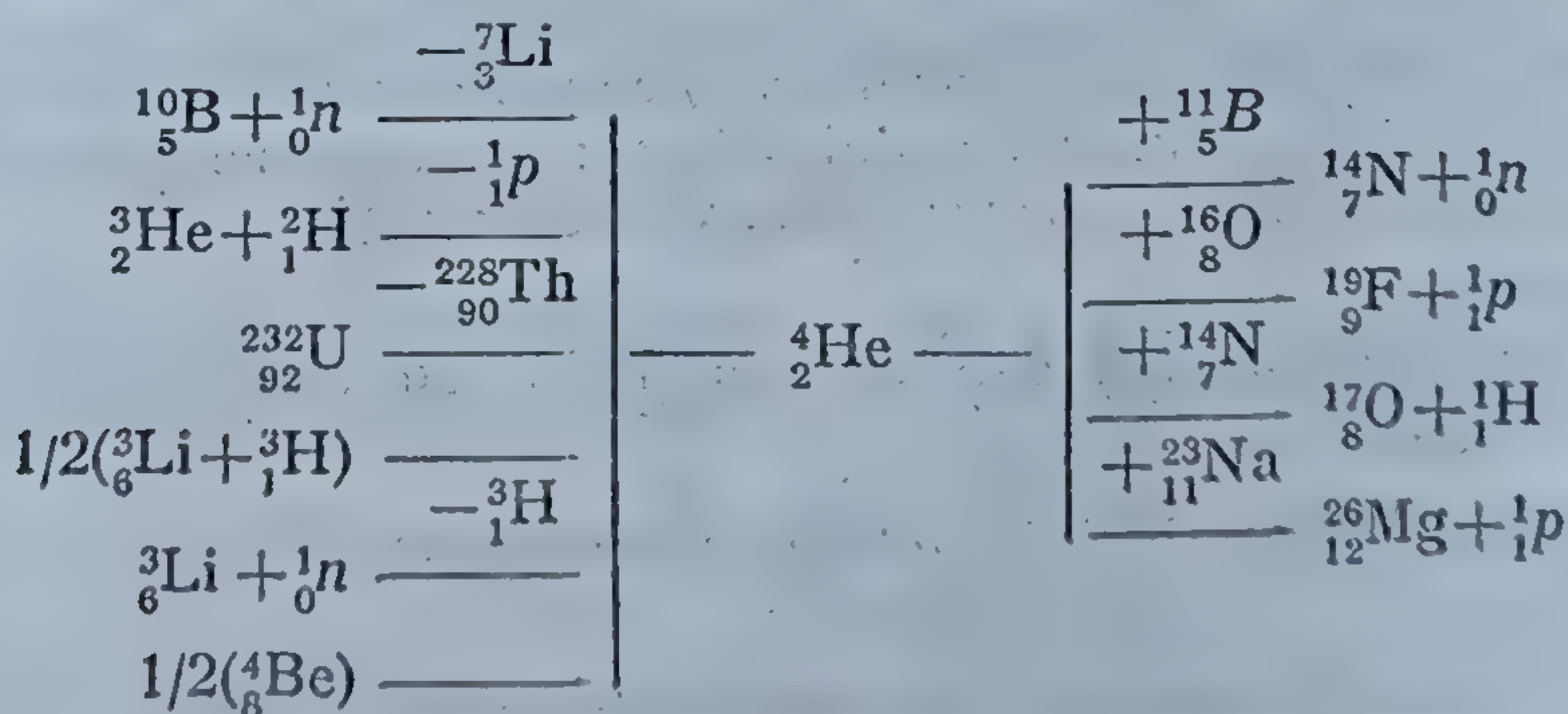
unde ν este antineutrino.

Problemă rezolvată

1. Completați următoarele reacții nucleare:



Rezolvare. Schema este următoarea:



1.1.16. CONVERSIE, RANDAMENT, SELECTIVITATE

Pentru a defini aceste noțiuni folosim schema din figura 1.11.

Aici, se fac următoarele notații: x_A — conversia; η_A — randamentul; ϕ_A — selectivitatea.

Accestea se exprimă prin relațiile:

$$x_A = \frac{n_{A_i}}{n_{A_0}}; \quad \eta_A = \frac{n_p}{n_{A_0}}; \quad \phi_A = \frac{n_p}{n_{A_i}}$$

de unde se deduce relația: $\eta_A = x_A \cdot \phi_A$

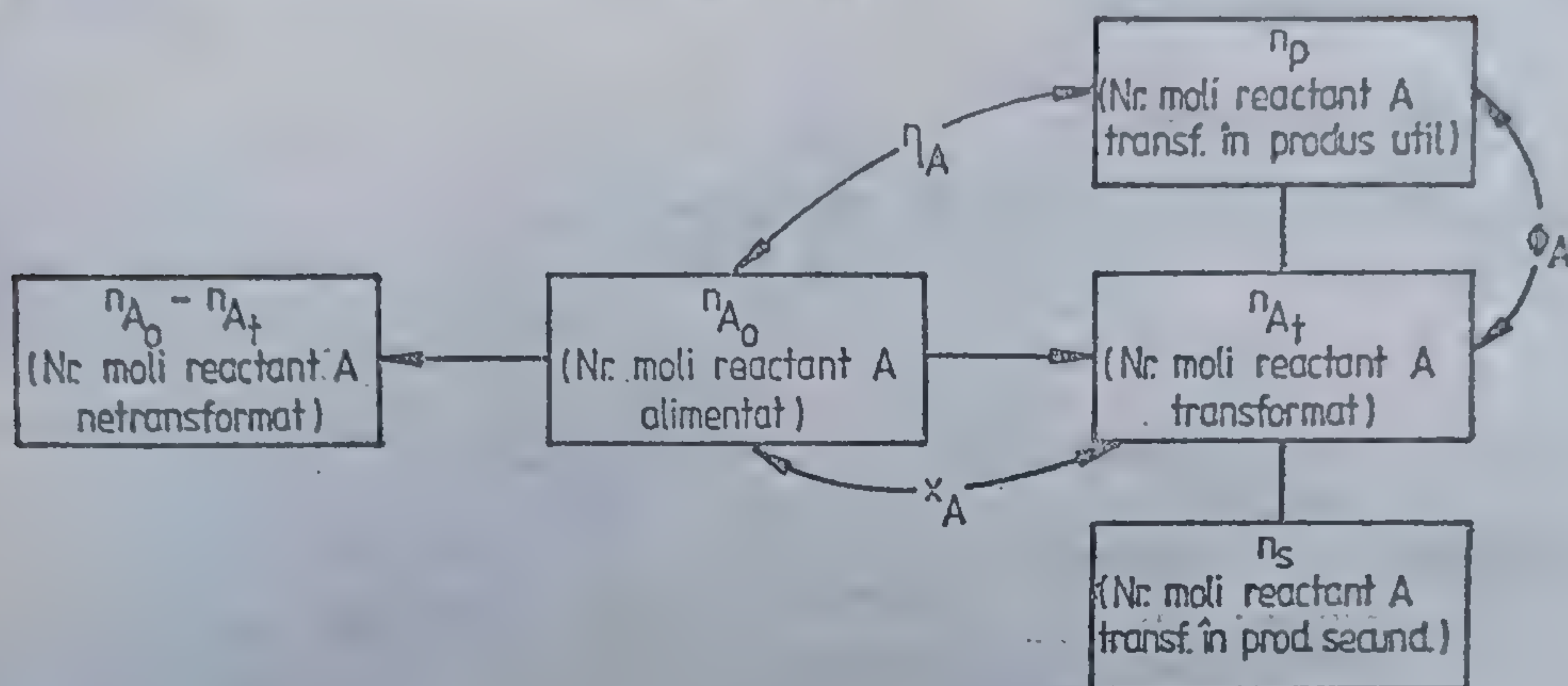


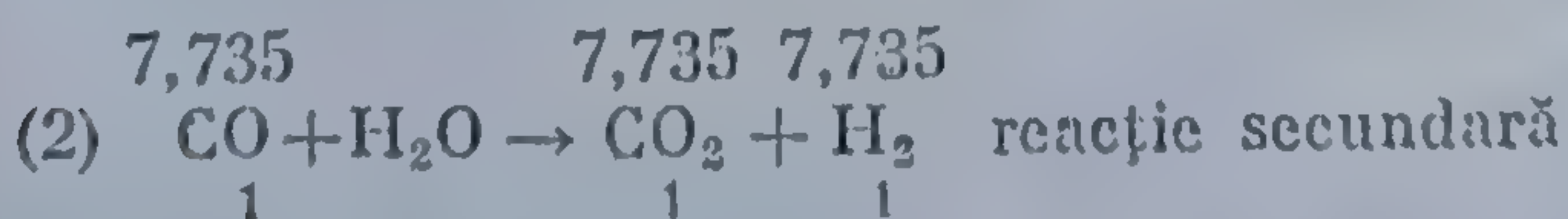
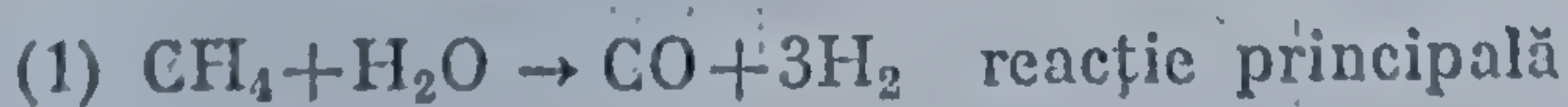
Fig. 1.11. Definirea conversiei, randamentului și selectivității.

Problemă rezolvată

1. În scopul obținerii gazului de sinteză ($\text{CO} + 3\text{H}_2$) se supune conversiei un amestec echimolar de CH_4 și H_2O (vap). Gazul de sinteză obținut conține în procente de volum: 7,735% CO_2 ; 54,144% H_2 , CH_4 , CO și H_2O (vap). Să se calculeze: a) compoziția (% vol. și % greut.) și masa moleculară medie a gazului obținut; b) randamentul procesului, conversiile metanului și apei și selectivitatea reacției.

Rezolvare

a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la conversia metanului cu vapori de apă sînt:



Dacă CO_2 din ec. (2) reprezintă 7,735 procente, atunci în această reacție s-au consumat 7,735 procente CO și 7,735 procente H_2O și au mai rezultat 7,735 procente H_2 .

Deci, hidrogenul rezultat din ecuația (1) reprezintă:

$$54,144 - 7,735 = 46,409 \text{ procente.}$$

Notînd cu X — procentul de CO care se regăsește în gazul de sinteză obținut, putem scrie pentru hidrogen:

$$3(7,735 + x) = 46,409 \Rightarrow x = 7,735 \text{ procente.}$$

Procentul de CO în gazul de sinteză va fi: $\%CO = 7,735\%$.

Gazul de sinteză mai conține CH_4 nereacționat și H_2O (vap.) neconvertită. Diferența: $\%CH_4 \text{ nereacț.} - \%H_2O \text{ neconvertită} = \%CO_2 = 7,735 \text{ procente.}$

$$\%CH_4 + \%H_2O \text{ (vap.)} = 100 - \%H_2 - \%CO_2 - \%CO = 30,386 \text{ procente.}$$

Notăm: y — procentul de H_2O din gazul de sinteză.

Atunci procentul de CH_4 va fi: $y + 7,735$.

Vom putea scrie egalitatea: $y + 7,735 + y = 30,386$. De unde rezultă: $y = 11,326$.

În gazul de sinteză se vor găsi deci: $11,326\% H_2O$ (vap.) și $11,326 + 7,735 = 19,06\% CH_4$.

Gazul de sinteză va conține în $\%$ vol.:

19,06% CH_4

11,326% H_2O

7,735% CO

54,144% H_2

7,735% CO_2 .

Masa moleculară medie a amestecului se va calcula cu formula:

$$\overline{M}_{am} = \frac{x_1}{100} \cdot M_1 + \frac{x_2}{100} \cdot M_2 + \dots + \frac{x_n}{100} \cdot M_n$$

în care: \overline{M}_{am} este masa moleculară medie a amestecului;

$x_1\%$, $x_2\%$, ..., $x_n\%$ — procentele volumice ale componentelor 1, 2, ..., n în amestecul gazos;

M_1 , M_2 , ..., M_n — masele moleculare ale componentelor 1, 2, ..., n conținuți în amestec.

$$\overline{M}_{am} = \frac{19,06}{100} \cdot 16 + \frac{11,326}{100} \cdot 18 + \frac{7,735}{100} \cdot 28 + \frac{54,144}{100} \cdot 2 + \frac{7,735}{100} \cdot 44 = 11,7404.$$

Procentul ($\%$ greut.) al componentului C_n în amestec se va calcula cu formula:

$$\% \text{ greut. } C_n = \frac{\frac{x_n}{100} \cdot M_n}{\overline{M}_{am}} \cdot 100$$

Astfel compoziția % greut. a gazului de sinteză va fi:

$$25,975\% \text{ CH}_4$$

$$17,365\% \text{ H}_2\text{O}$$

$$18,447\% \text{ CO}$$

$$9,223\% \text{ H}_2$$

$$28,990\% \text{ CO}_2$$

$$b) \eta = \frac{\text{cantitatea de reactant transformat în produs util } (\text{CO} + 3\text{H}_2)}{\text{cantitatea de reactant alimentat}} \cdot 100$$

$$\eta = \frac{7,735}{19,06 + 7,735 + 7,735} \cdot 100 = 22,4\%$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{\text{cantitatea de metan transformat}}{\text{cantitatea de metan alimentat}} \cdot 100$$

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{7,735 + 7,735}{19,06 + 7,735 + 7,735} \cdot 100 = 44,8\%$$

Analog:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{7,735 + 7,735 + 7,735}{11,326 + 7,735 \cdot 3} \cdot 100 = 67,2\%$$

$$\Phi_{\text{CO}} = \frac{\text{cantitatea de reactant transformat în produs util } (\text{CO} + 3\text{H}_2)}{\text{cantitatea de reactant transformat}} \cdot 100$$

$$\Phi_{\text{CO}} = \frac{7,735}{7,735 + 7,735} \cdot 100 = 50\%$$

1.2. ALGORITMUL REZOLVĂRII PROBLEMELOR DE CHIMIE APLICATĂ

Dezvoltarea fără precedent a chimiei industriale ca ramură a economiei naționale impune pregătirea unor cadre cu un înalt nivel de cunoștințe în domeniul chimiei, matematicii, fizicii etc.

Rezolvarea problemelor de chimie poate contribui la dezvoltarea gândirii științifico-creatoare pe două căi principale: prin însușirea metodei științifice de investigare a fenomenelor înlăturând conformismul și stereotipia și prin încadrarea cunoștințelor într-un sistem care datorită legăturilor sale intra și interdisciplinare pe care le favorizează, înlesnește conexiunea cunoștințelor teoretice cu practica.

Tocmai de aceea se spune că rezolvarea problemelor de chimie și respectiv „cultivarea” unei anumite dexterități în rezolvarea acestor probleme constituie unul din principalele scopuri urmărite de învățămîntul nostru. Acestea justifică și faptul că nu arareori se apreciază că unul din testele verificării (însușirii autentice a chimiei) îl constituie capacitatea cu care cunoștințele teoretice sînt folosite la rezolvarea problemelor.

Îndrumările privind strategiile, metodele și tehnicile de rezolvare a problemelor contribuie într-adevăr la obținerea unei anumite abilități în rezolvarea problemelor de chimie, dar numai pentru cei care au studiat capitolele teoretice la care se referă problema și posedă cunoștințe tehnologice minime necesare — dacă problema are aplicații în industrie.

Drumul normal — algoritmul — de rezolvare a unei probleme de chimie nu este liniar, ci cuprinde cicluri repetate de verificare pentru unele etape de rezolvare în scopul asigurării corectitudinii soluției obținute în final. Încercarea făcută de a schematiza etapele ce trebuie parcurse în soluționarea problemelor de chimie nu epuizează multitudinea aspectelor particulare ce pot apare de la o problemă la alta.

În figura 1.12 sînt prezentate sintetic etapele (pașii) necesare a fi urmărite în rezolvarea problemelor de chimie. Urmînd pașii algoritmului prezentat mai sus, se rezolvă în continuare o aplicație.

Problemă rezolvată

1. Se amestecă două soluții de H_2SO_4 : una de concentrație 50% și alta de concentrație 4 molar, rezultînd în final 800 kg soluție de concentrație procentuală molară 9%. Ce cantități din cele două soluții trebuie amestecate?

Rezolvare

P1. Studiem cu atenție enunțul problemei.

P2. Problema se încadrează în capitolul „soluții”.

P3. Nu este cazul să se scrie reacții chimice.

P4. Trebuie aflate concentrațiile procentuale ale soluțiilor 4 molar ($C_1\%$) și 9% (moli) ($C_2\%$).

Relațiile de calcul pentru $C_1\%$ respectiv $C_2\%$ sînt:

$$C_1\% = \frac{m \cdot 98}{1000 + m \cdot 98} \cdot 100$$

unde: m este molalitatea soluției;

$$C_2\% = \frac{n \cdot 98}{n \cdot 98 + (100 - n) \cdot 18} \cdot 100$$

unde: n este concentrația procentuală molară.

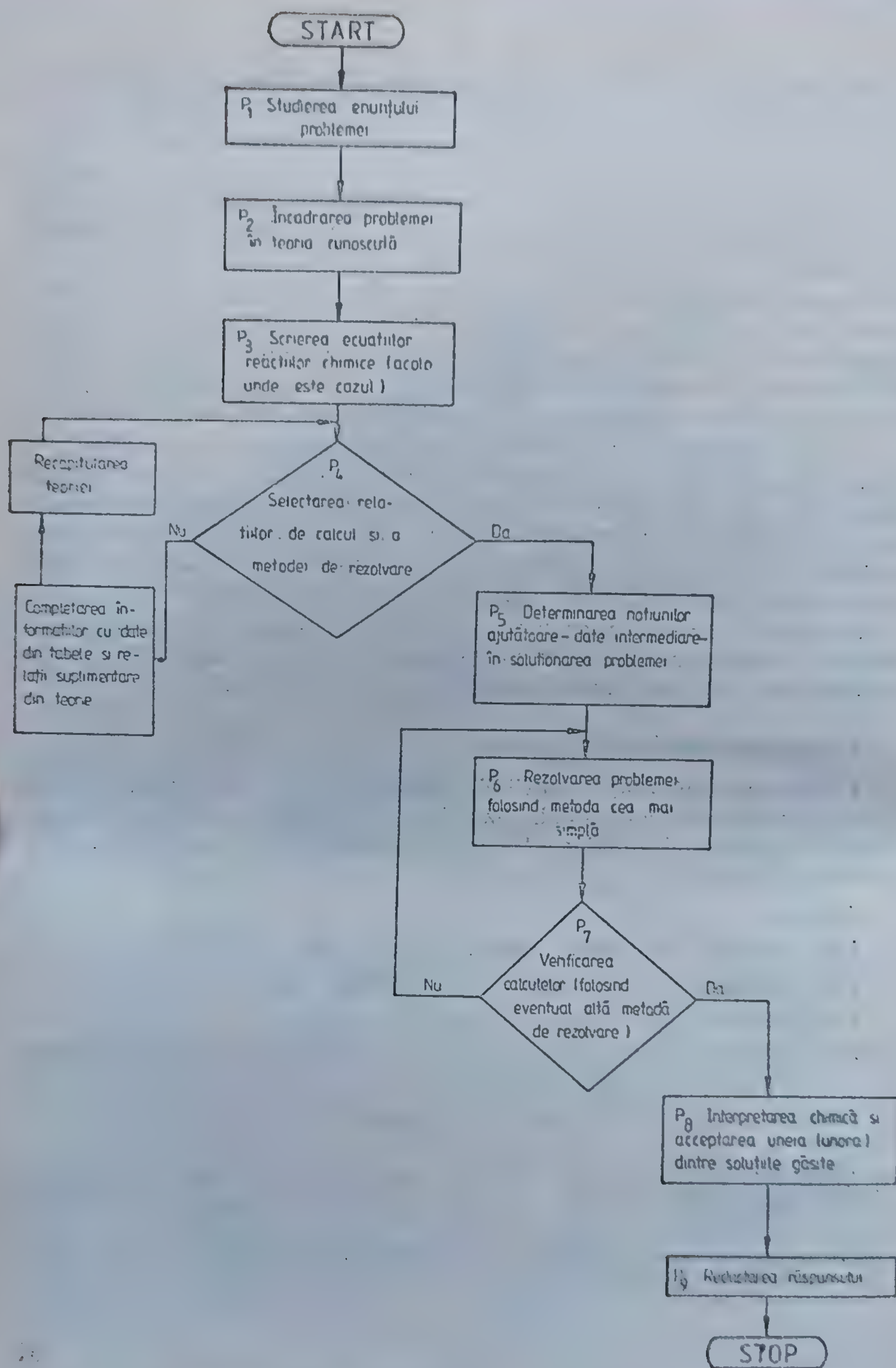


Fig. 1.12. Organigrama generală de rezolvare a problemelor de chimie.

Metoda de lucru cea mai simplă este aflarea concentrației soluției finale prin regula dreptunghiului.

$$P5. C_1 = \frac{4 \cdot 98}{100 + 4 \cdot 98} \cdot 100 = 28,16\%$$

$$C_2 = \frac{9 \cdot 98}{9 \cdot 98 + 91 \cdot 18} \cdot 100 = 35\%$$

P6. În acest caz regula dreptunghiului este:

$$\begin{array}{ccc} 50 & & 6,8 \text{ p} \\ & \searrow & \nearrow \\ & 35 & \\ & \nearrow & \searrow \\ 28,16 & & 15 \text{ p} \end{array} \quad 15 + 6,84 = 21,84 \text{ p.}$$

21,84 p. sol. finală 6,84 p. sol. 50% 15 p. sol. 4 molal
800 kg x' y'

$x' = 250,55$ kg soluție 50% H_2SO_4

$y' = 549,45$ kg soluție H_2SO_4 4 molal.

P7. Pentru verificarea calculelor folosim altă metodă de rezolvare. Facem următoarele notații:

x — cantitatea (kg) de soluție H_2SO_4 50% folosită la preparare

y — cantitatea (kg) de soluție H_2SO_4 4 molal folosită la preparare.

Putem constitui sistemul:

$$\begin{cases} x + y = 800 \\ 0,2816y + 0,5x = 800 \cdot 0,35 \end{cases}$$

de unde: $x = 250,55$
 $y = 549,45$

P8. Nu este cazul — soluția fiind unică.

P9. La prepararea a 800 kg soluție H_2SO_4 9% (moli) s-au folosit 250,55 kg soluție H_2SO_4 50% și 549,55 kg soluție H_2SO_4 4 molal.

1.3. GENERALIZAREA — METODĂ DE REZOLVARE A PROBLEMELOR DE CHIMIE APLICATĂ

Rezolvarea prin generalizare a problemelor de chimie aplicată în care intervin n compuși organici sau anorganici urmărește în principiu un algoritm analog celui prezentat în capitolul 1.2. Organigrama generală prezentată în figura 1.12 va avea în plus încă o etapă și anume P 10:

particularizarea răspunsului — adică înlocuirea lui n obținut la etapa P9 cu valoarea lui numerică. Termenul general n poate fi:

- numărul de compuși organici sau anorganici care vin în contact;
- numărul de atomi de carbon din molecula unor compuși organici;
- numărul de moli (sau grame) de compuși introduși sau rezultați dintr-o reacție chimică.

În cazul rezolvării problemelor de chimie prin metoda generalizării are o mare importanță etapa P4 în care poate face față cu succes numai un chimist cu serioase cunoștințe de matematică, deoarece aici intervin diferite noțiuni folosite în acest domeniu (ex.: progresii, sume, ecuații diferențiale etc.), noțiuni care își găsesc aplicații practice în chimia și tehnologia chimică.

Problemă rezolvată

1. Amestecuri de alcooli monohidroxilici, ce conțin 1, 2, 3, ..., n moli din primii n termeni (stabili în condiții normale) ai seriilor ce au drept schelet hidrocarbonat alcani, alchene sau alchine, se ard cu aer (20% vol. O_2) în exces de 17,647% față de cantitatea stoichiometric necesară. Să se determine volumul (în c.n.) și compoziția (% moli și % greut.) gazelor de ardere pentru fiecare serie în parte.

Discuție. Particularizare: $n=10$.

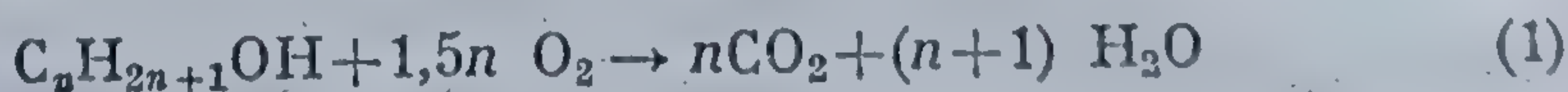
Notă: a se ține cont de corespondența dintre numărul de moli n și numărul termenului n notate prin același simbol, prin urmare și egale.

Rezolvare

P1. Studiem cu atenție enunțul problemei.

P2. Problema se încadrează la capitolul „Combinații hidroxilice” (alcooli).

P3. Ecuațiile generale ale reacțiilor chimice de combustie vor fi:



P4, P5. Conform ecuației (1) de la P3 pentru alcooli cu schelet hidrocarbonat alcanic vom putea scrie relațiile pentru Moli O_2 consumați în ardere de cei n termeni $= \sum 1,5n^2 =$

$$= 1,5 \frac{n(n+1)(2n+1)}{6} = 0,25n(n+1) \cdot (2n+1)$$

$$\text{Moli O}_2 \text{ introduși în exces} = \frac{0,25n(n+1)(2n+1)}{5,667} \text{ moli}$$

$$\begin{aligned} \text{Moli O}_2 \text{ introduși (în total)} &= 0,25n(n+1)(2n+1) + \frac{0,25n(n+1)(2n+1)}{5,667} = \\ &= 0,294n(n+1)(2n+1) \text{ moli O}_2 \end{aligned}$$

$$\text{Moli N}_2 \text{ introduși} = 1,176n(n+1)(2n+1) \text{ moli}$$

$$\text{Moli CO}_2 \text{ rezultați din ardere} = \sum n = \frac{n(n+1)}{2} = 0,5n(n+1) \text{ moli.}$$

Volumul gazelor rezultate la arderea alcoolilor monohidroxilici saturați va avea expresia:

$$\text{Vol.} = 11,2n(n+1)(4,88n+3,44) \text{ l}$$

Conform ecuației (2) de la P3 pentru alcoolii cu schelet hidrocarbonat alchenic vom scrie relațiile:

Obs. primul termen al seriei este cel cu $n=3$

$$\begin{aligned} \text{Moli O}_2 \text{ consumați la ardere} &= \Sigma(1,5n+2,5)n = 0,25n(n+1)(2n+6) \\ &\text{moli O}_2 \end{aligned}$$

$$\text{Moli O}_2 \text{ introduși în exces} = 0,044n(n+1)(2n+6) \text{ moli}$$

$$\text{Moli O}_2 \text{ introduși în total} = 0,294n(n+1)(2n+6) \text{ moli}$$

$$\text{Moli N}_2 \text{ introduși} = 1,176n(n+1)(2n+6) \text{ moli}$$

$$\text{Moli CO}_2 \text{ rezultați la ardere} = \Sigma n(n+2) = n(n+1)(0,333n+1,167) \text{ moli}$$

Volumul gazelor rezultate la ardere va fi:

$$\text{Vol} = 22,4n(n+1)(2,773n+8,487) \text{ l}$$

Conform ecuației (3) de la P3 pentru alcooli cu schelet hidrocarbonat alchenic se pot scrie următoarele relații:

$$\text{Moli O}_2 \text{ consumați la ardere} = \Sigma n(1,5n+2) = n(n+1)(0,5n+1,25) \text{ moli}$$

$$\text{Moli O}_2 \text{ introduși în total} = 1,1765n(n+1)(0,5n+1,25) \text{ moli}$$

$$\text{Moli N}_2 \text{ introduși} = 4,706n(n+1)(0,5n+1,25) \text{ moli}$$

$$\text{Moli CO}_2 \text{ rezultați la ardere} = n(n+1)(0,333n+1,167) \text{ moli.}$$

Volumul gazelor rezultate la ardere va fi:

$$\text{Vol} = 62,128n(n+1)(n+2,62) \text{ l.}$$

P6-P10*. Compoziția (% vol și % greut.) gazelor de ardere și expresia generală a volumului pentru fiecare serie de alcooli sînt date în tabelele 1.7 și 1.8.

* Se exclud etapele P7 și P8 care nu au importanță în rezolvarea acestui caz particular.

Tabelul 1.7. Compoziția în procente de volum (%vol) a gazelor rezultate la arderea alcoolilor monohidroxilici cu schelet hidrocarbonat

Schelet	Volum gaze de ardere (1)	Compoziția (% vol.)		
		%O ₂	% N ₂	% CO ₂
Alcanic	$11,2n(n+1)(4,88n+3,44)$	$0,0882 \frac{2n_i+1}{4,88n+3,44}$	$2,352 \frac{2n_i+1}{4,88n+3,44}$	$\frac{1}{4,88n+3,44}$
Alchenic	$22,4n(n+1)(2,773n+8,487)$	$0,044 \frac{2n_i+6}{2,773n+8,487}$	$1,176 \frac{2n_i+6}{2,773n+8,487}$	$\frac{0,333n_i+1,167}{2,773n+8,487}$
Alchinic	$62,138n(n+1)(n+2,62)$	$0,0636 \frac{0,5n_i+1,25}{n+2,62}$	$1,6964 \frac{0,5n_i+1,25}{n+2,62}$	$0,36 \frac{0,333n_i+1,167}{n+2,62}$
Particularizare $n=10$ și $n_i=10$				
Alcanic	64 359,680	3,54	94,55	1,91
Alchenic	89 238,688	3,159	84,424	12,417
Alchinic	88 259,972	3,149	84,013	12,826
Observații: Volumul gazelor de ardere crește în seria: alcanic < alchinic < alchenic				Compoziția % vol. CO ₂ variază în seria: alcanic < alchenic < alchinic

Tabelul 1.8. Compoziția în procente de greutate (% greutate) a gazelor rezultate la arderea alcoolilor monohidroxilici cu schelet hidrocarbonat

Schelet	Masa moleculară medie (\overline{M})	Compoziția (% greutate)		
		% O ₂	% N ₂	% CO ₂
Alcanic	$\frac{137,3568n_i + 112,6784}{4,88n + 3,44}$	$\frac{2,8224}{137,3568n + 112,6784} \frac{2n_i + 1}{137,3568n + 112,6784}$	$\frac{65,856}{137,3568n + 112,6784} \frac{2n_i + 1}{137,3568n + 112,6784}$	$\frac{44}{137,3568n + 112,6784} \frac{1}{137,3568n + 112,6784}$
Alchenic	$\frac{83,324n + 257,364}{2,773n + 8,487}$	$\frac{1,408}{83,324n + 257,364} \frac{2n_i + 6}{83,324n + 257,364}$	$\frac{32,928}{83,324n + 257,364} \frac{2n_i + 6}{83,324n + 257,364}$	$\frac{44}{83,324n + 257,364} \frac{0,333n_i + 1,167}{83,324n + 257,364}$
Alchinic	$\frac{30,0422n_i + 80,4033}{n + 2,62}$	$\frac{2,035}{30,0422n + 80,4033} \frac{0,5n_i + 1,25}{30,0422n + 80,4033}$	$\frac{47,5}{30,0422n + 80,4033} \frac{0,5n_i + 1,25}{30,0422n + 80,4033}$	$\frac{15,84}{30,0422n + 80,4033} \frac{0,333n_i + 1,167}{30,0422n + 80,4033}$

Particularizare: $n=10$ și $n_i=10$

Alcanic	28,45	3,988	93,052	2,96
Alchenic	30,113	3,357	78,5	18,143
Alchinic	30,176	3,34	77,956	18,705
Observații: Masa moleculară medie crește în ordinea: alcanic < alchenic < alchinic		—	—	Compoziția % greutate. CO ₂ variată în seria: alcanic < alchenic < alchinic

TIPURI DE PROBLEME DE CHIMIE IMPLICÎND PUNEREA ÎN CONTACT SAU REACȚIILE UNOR SUBSTANȚE CHIMICE AFLATE ÎN DIFERITE STĂRI DE AGREGARE

2.1. SUBSTANȚE SOLIDE

2.1.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Galbenul de zinc este un pigment de culoare galbenă folosit în industria coloranților și are formula $3(\text{ZnCrO}_4) \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$. Se cere: a) raportul gravimetric și atomic al elementelor în moleculă; b) numărul de atomi existent într-un mol de pigment; c) cât cântărește o moleculă de pigment?

R: a) $\text{Zn} : \text{Cr} : \text{K} : \text{O} = 2,5 : 2,667 : 1 : 3,282$ raport gravimetric;
 $\text{Zn} : \text{Cr} : \text{K} : \text{O} = 1,5 : 2 : 1 : 8$ raport atomic;
 b) $1,5058 \cdot 10^{25}$ atomi; c) $1,2236 \cdot 10^{-21}$ g.

2. Un amestec echimolar de Fe_2O_3 și V_2O_5 se reduce cu 8 g Me. Aceeași cantitate de Me încălzită de la 175°C la 185°C necesită 18,96 cal. Se cere: a) masa și compoziția (% greutate) amestecului inițial de oxizi; b) masa și compoziția (% moli și greutate) amestecului rezultat după reducere.

R: a) 19 g; 46,784% Fe_2O_3 ; 53,216% V_2O_5 ; b) 27 g; % moli: 40% Al_2O_3 ; 30% Fe; 30% V, % masă: 55,911% Al_2O_3 ; 23,022% Fe; 20,967% V.

3. Care dintre următoarele amestecuri echimolare conțin un procent gravimetric mai ridicat în Fe: un amestec care conține cele 3 sulfuri de fier sau unul care conține cei 3 oxizi de fier.

R: amestecul de oxizi.

4. Într-o eprubetă se încălzesc x g hidrazobenzen. La răcirea eprubetei cristalizează o substanță roșie R îmbibată cu y g anilină. Știind că după îndepărtarea anilinei se obțin 1,82 g R să se determine: a) formula substanței R , compoziția ei procentuală (pe elemente), raportul masic și atomic al elementelor în moleculă; b) valorile numerice atribuite literelor x și y ; c) randamentul în substanță R ; d) prin ce procedeu s-a îndepărtat anilina?

R : a) R este $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ (azobenzenul); 79,121% C; 5,494% H; 15,385% N; rap. masic C : H : N = 14,4 : 1 : 2,8; rap. atomic C : H : N = 6 : 5 : 1; b) $x=3,68$; $y=1,86$; c) $\eta=50\%$; d) anilina se dizolvă în sol. HCl 5% formînd un clorhidrat solubil.

5. Raportul masic Na : Ca : Si în sticla obișnuită este 1,15 : 1 : 4,2. Știind că ea conține oxizii acestor metale, să i se determine formula și compoziția procentuală pe elemente.

Rezolvare. Formula generală a sticlei este: $x Na_2O \cdot y CaO \cdot z SiO_2$. Vom putea scrie pentru raportul masic următoarele relații:

$$\frac{1,15}{1} = \frac{46x}{40y} \Rightarrow x=y$$

$$\frac{1,15}{4,2} = \frac{46x}{28z} \Rightarrow z=6x$$

$$\frac{1}{4,2} = \frac{40y}{28z} \Rightarrow z=6y$$

Formula sticlei va fi: $y Na_2O \cdot y CaO \cdot 6y SiO_2$ ceea ce prin simplificare devine: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Compoziția procentuală pe elemente va fi:

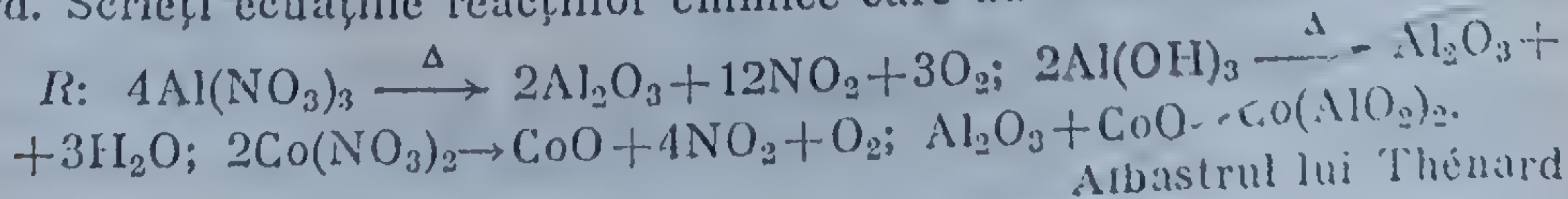
$$\% Na = \frac{46}{478} \cdot 100 = 9,623\%; \quad \% Ca = 8,368\%;$$

$$\% Si = 35,146\%; \quad \% O = 46,862\%.$$

6. Ce cantitate de metale se găsește în 200 kg minereu ce conține 71% carnalit de 71% puritate și 29% cainit de 29% puritate. Care este puritatea minereului și conținutul său în % apă (legată).

R : 27,153 kg; $p\% = 58,82\%$; $\% H_2O = 21,446\%$.

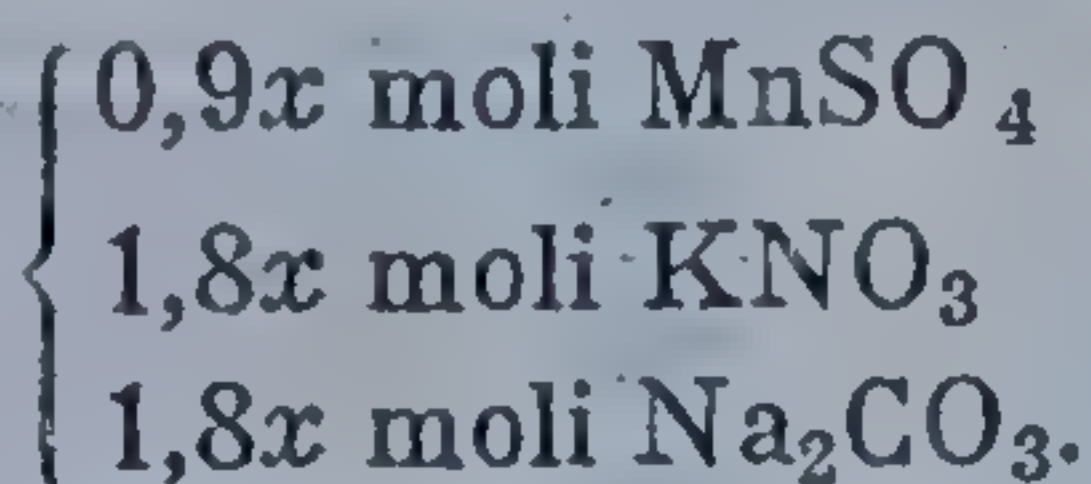
7. La calcinarea $Al(OH)_3$ umezit cu $Co(NO_3)_2$ și depus pe o hîrtie de filtru îmbibată în soluție de $Al(NO_3)_3$ se obține albastrul lui Thénard. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc.



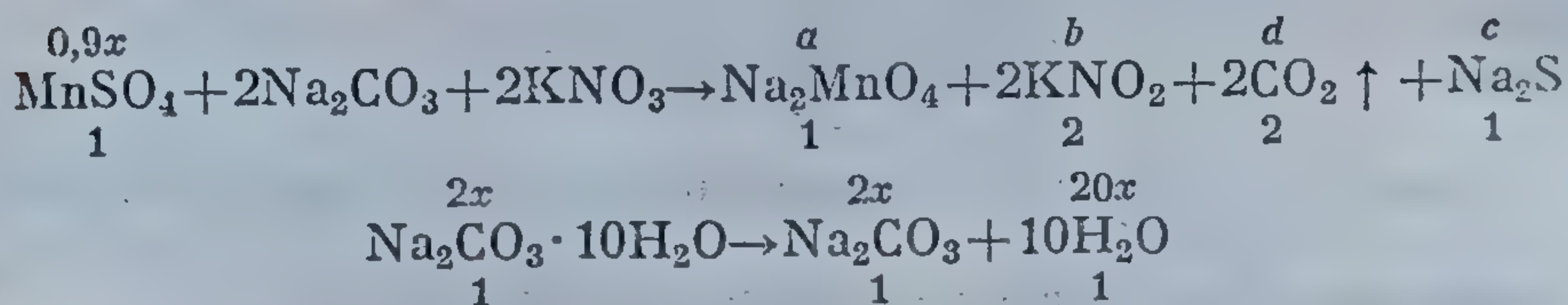
8. Se calcinează la 1000°C un amestec solid de MnSO_4 , KNO_3 și sodă de rufe, în raport molar de $1:2:2$, rezultând o masă topită de culoare verde, degajându-se $22,77\text{ l}$ gaze. Știind că randamentul la calcinare este de 90% să se afle: a) care este compoziția (% moli și % greutate) masei verzi și amestecului gazos rezultat; b) masa amestecului înainte și după calcinare; c) presiunile parțiale ale componentelor amestecului gazos rezultat dacă incinta în care se introduce acesta are volumul de 20 l .

Rezolvare

a) În amestecul solid se găsesc $5x$ moli:



Ecuatiile reacțiilor sînt:



Din amestecul inițial rămîn nereacționați: $0,1x$ moli MnSO_4 , $0,2x$ moli KNO_3 și $0,2x$ moli Na_2CO_3 .

Se degajă: $21,8x$ moli gaze $\Rightarrow V_0 = 21,8x \cdot 22,4 = 488,32x\text{ l}$.

$$V = \frac{V_0 T}{T_0} = \frac{488,32 \cdot x \cdot 1273}{273} = 22,77\text{ l} \Leftrightarrow x = 0,01 \text{ moli.}$$

Masa verde conține: $0,9x$ moli Na_2MnO_4 ; $1,8x$ moli KNO_2 ; $0,9x$ mol Na_2SO_4 ; $0,1$ moli MnSO_4 ; $0,2x$ moli Na_2CO_3 ; $0,2x$ moli KNO_3 .

Total moli amestec: $4,1x$ moli.

Compoziția (% moli), pentru masa verde va fi: $4,878\%$ KNO_3 ; $21,951\%$ Na_2MnO_4 ; $43,902\%$ KNO_2 ; $21,951\%$ Na_2SO_4 ; $2,439\%$ MnSO_4 ; $4,878\%$ Na_2CO_3 .

Masa verde conține: $148,5x\text{ g}$ Na_2MnO_4 ; $153x\text{ g}$ KNO_2 ; $132,4x\text{ g}$ Na_2SO_4 ; $15,1x\text{ g}$ MnSO_4 ; $21,2x\text{ g}$ Na_2CO_3 ; $20,2x\text{ g}$ KNO_3 .

Total g amestec $= 400,4x\text{ g}$.

Compoziția (% greutate) pentru masa verde va fi: 30,275% Na_2MnO_4 ; 31,199% KNO_3 ; 27% Na_2SO_4 ; 3,08% MnSO_4 ; 4,323% Na_2CO_3 ; 4,119% KNO_3 .

Amestecul gazos rezultat va conține apa din tot carbonatul de Na și CO_2 -ul rezultat din reacție: $1,8x$ moli CO_2 și $20x$ moli H_2O .

Total moli = $21,8x$ moli amestec.

Compoziția (% moli) amestecului gazos va fi: 8,257% CO_2 și 91,743% H_2O .

Compoziția (% greutate) amestecului gazos va fi: 18,033% CO_2 și 81,967% H_2O .

b) Înainte de calcinare, amestecul are masa: 9,25 g iar după calcinare masa lui va fi: $490,4x \text{ g} = 4,904 \text{ g}$.

c) $pV = nRT$; $n = 21,8x = 0,218$ moli; $P \cdot 20 = 0,218 \cdot 0,082 \cdot 1273 \Rightarrow P = 1,1378 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,094 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0438 \text{ atm}$.

9. 56,4 g amestec solid A de 3 substanțe se obțin prin descompunerea termică a bisulfatului de potasiu. Să se afle ce cantitate de bisulfat s-a descompus și randamentul în produs final dacă amestecul A este: a) echimolar sau b) echimasic.

R a) 68 g; $\eta = 40\%$; b) 68,3192 g; $\eta' = 43,016\%$.

10. La încălzire masa unei substanțe solide X scade cu 36 g. Rezultă un reziduu solid care prin hidroliză dă substanța X care se recirculă după uscare și apă oxigenată. Știind că X este o sare de amoniu care conține în moleculă și sulf, să se determine masa de substanță X adăugată la masa de reciclă dacă randamentul descompunerii termice a fost de 75%. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc.

R: $\text{X} = \text{NH}_4\text{HSO}_4$, 1035 g.

11. Un amestec de oxid de calciu și cărbune se introduce într-o incintă închisă nevidată. Se încălzește câteva ore incinta, apoi se scoate din aceasta amestecul gazos ce conține 24,779% CO_2 , restul N_2 și amestecul solid ce cântărește 85,714 g. Să se calculeze: a) masa amestecului inițial și compoziția lui (% moli și % greutate); b) masa amestecului gazos, compoziția (% greutate) și densitatea acestuia în raport cu componentul cel mai ușor.

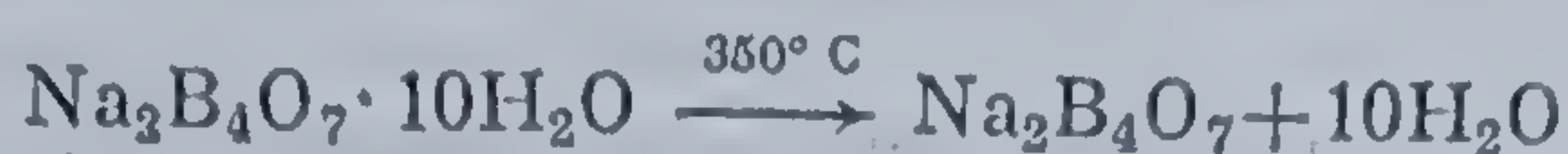
R: a) 100 g; % moli: 75,676% C și 24,324% CaO ; % greut.: 40% C; 60% CaO ; b) 3196,464 g; $d_{\text{N}_2} = 1,1416$.

12. Se încălzește o perioadă de timp la 350°C un amestec solid de borax și sare de fosfor ($\text{NaNH}_4 \cdot \text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), apoi se continuă încălzirea la temperatură înaltă. Se obține în final o masă fluidă care conține 22,746% Na și un amestec gazos care adus în condiții normale are volumul 4,48 l. Se cere: a) care este masa și compoziția (% moli și % greutate) masei fluide și amestecului solid înainte și după încălzire;

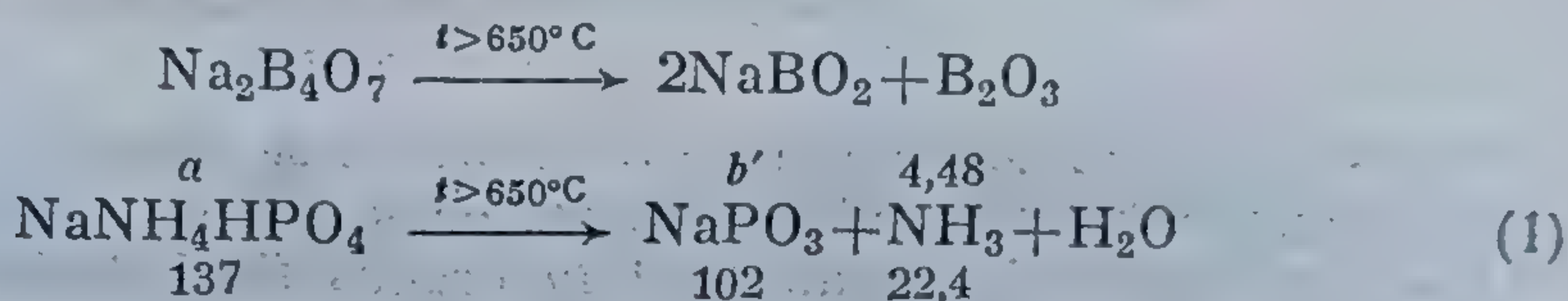
b) compoziția (% moli și % greutate) și masa amestecului gazos la $T=900^{\circ}\text{C}$ obținut după topire; c) cum se culege acest amestec de gaze la $T=900^{\circ}\text{C}$ și în condiții normale: cu vase cu gura în sus sau cu vase cu gura în jos?

Rezolvare

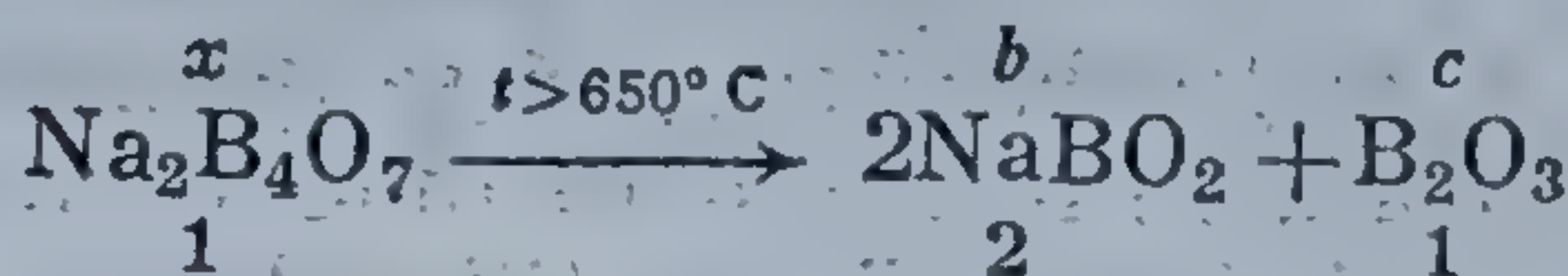
a) La încălzire se desfășoară următoarele transformări:



La topire se desfășoară următoarele transformări:



Gazele obținute după topire conțin la acea temperatură NH_3 și H_2O (vap.). Aduse în c.n. H_2O condensează. Deci avem 4,48 l NH_3 necondensați. Din ecuația (1) rezultă $a=27,4$ g $\text{NaNH}_2\text{HPO}_4 \Leftrightarrow 0,2$ moli. Se mai obțin: 0,2 moli $\text{NaPO}_3 \Leftrightarrow 20,4$ g NaPO_3



$b=2x$ moli $\text{NaBO}_2 \Rightarrow 2 \cdot 66x = 132x$ g NaBO_2 ; $c=x$ moli $\text{B}_2\text{O}_3 \Rightarrow 70x$ g B_2O_3 .

Masa fluidă conține: 20,4 g $\text{NaPO}_3 + 132x$ g $\text{NaBO}_2 + 70x$ g $\text{B}_2\text{O}_3 = 202x + 20,4$ g Na conținut în masa fluidă $= 4,6 + 46x$ g; $22,7457/100 = (4,6 + 46x)/(202x + 20,4)$;

de unde: $x=0,75$ moli $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Masa fluidă va cântări deci: 171,9 g.

Compoziția (% greutate) masei: 57,592% NaBO_2 ; 30,541% B_2O_3 și 11,867% NaPO_3 .

Compoziția (% moli) masei: 61,224% NaBO_2 ; 30,612% B_2O_3 8,163% NaPO_3 .

Amestecul solid înainte de încălzire va conține în % moli: 78,947% borax; 21,053% sare fosfor, iar în % greut.: 87,268% borax și 12,732% sare de fosfor, masa lui fiind 328,3 g.

După încălzire, amestecul va avea aceeași compoziție procentuală molară.

Compoziția % greut. va fi: 84,684% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ și 15,316% $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$.

Masa amestecului final: 178,9 g.

b) Amestecul gazos are masa: 7 g și compoziția % moli: 50% NH_3 și 50% H_2O .

Compoziția % greutate: 48,571% NH_3 și 51,429% H_2O .

c) $PM = \rho_{am} RT$; $\rho_{am} = MP/RT = 1 \cdot 17,5 / (0,082 \cdot 1 \cdot 173) = 0,1819$ g/l;
 $\rho_{aer} = 1,293$ g/l; $\rho_{am} \ll \rho_{aer} \Rightarrow$ gazul este mai ușor ca aerul deci se va culege în vase cu gura în jos. Amestecul adus în c.n. va conține doar NH_3 și va avea $\rho_{\text{NH}_3} = 17/22,4 = 0,7589$ g/l; $\rho_{\text{NH}_3} \ll \rho_{aer} \Rightarrow \text{NH}_3$ mai ușor ca aerul și se va culege în vase cu gura în jos.

13. Un amestec solid de azotat de potasiu și sodă de rufe se amestecă cu o sare de Cr^{3+} ce are culoarea violet, astfel încât raportul molar al substanțelor în amestecul ternar să fie: azotat : sodă : sare $\text{Cr}^{3+} = 3 : 5 : 1$. Prin încălzirea acestui amestec ternar se obține o masă topită galbenă și 33,6 l gaz (c.n.).

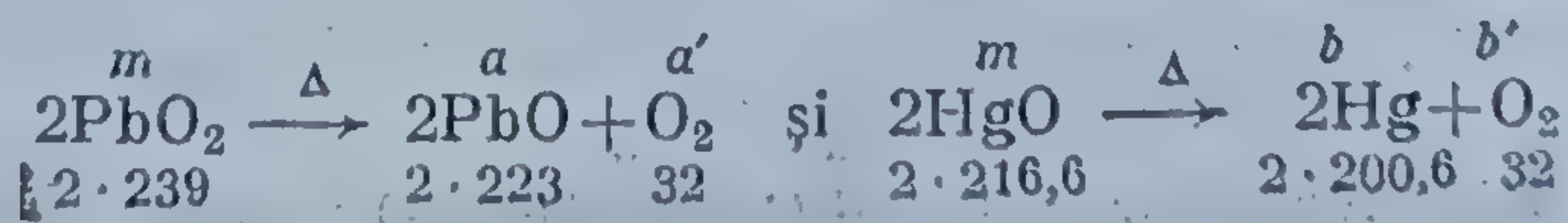
Se cere: a) masa amestecului ternar și compoziția lui (% moli și % greutate); b) masa și compoziția (% moli și % greutate) topiturii galbene și a amestecului gazos.

R: a) 734,7 g; % moli: 11,111% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 55,556% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 33,333% KNO_3 ; % greut.: 29,237% $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 58,391% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 12,372% KNO_3 ; b) 301,5 g; % moli: 25% Na_2CrO_4 ; 37,5% KNO_2 ; 37,5% Na_2SO_4 ; % greut.: 32,239% Na_2CrO_4 ; 25,373% KNO_2 ; 42,388% Na_2SO_4 ; 433,2 g gaz; % moli: 6,849% CO_2 ; 93,151% H_2O ; % greut.: 15,235% CO_2 ; 84,265% H_2O .

14. 31 g amestec impur de oxid roșu de mercur și dioxid de plumb în cantități echimassice se supune calcinării totale rezultând 28,888 g amestec solid. Se cere puritatea amestecurilor inițial și final și compoziția procentuală a acestora, considerând impuritățile stabile la calcinare.

Rezolvare

Ecuatiile reacțiilor sînt:



$$31 - 28,888 = 2,112 \text{ g } O_2; \quad a = 0,933m \text{ g PbO}; \quad b = 0,926m \text{ g Hg}; \quad a' = 0,0669m \text{ g } O_2; \quad b' = 0,07386m \text{ g } O_2.$$

Putem scrie deci egalitatea: $0,0669m + 0,07386m = 2,112 \Rightarrow m = 15$.

Amestecul inițial va conține: 48,387% PbO_2 ; 48,387% HgO și 3,226% imp; puritatea = 96,774%.

Celălalt amestec (final) solid conține: $0,933 \cdot 15 = 13,995$ g PbO
 $0,926 \cdot 15 = 13,893$ g Hg și 1 g imp.

Compoziția lui va fi: 48,444% PbO; 48,0926% Hg; 3,46% imp;
 puritatea = $27,888/28,888 = 96,538\%$.

15. Se obține un amestec solid ce conține KOH impurificat cu clorat de potasiu, în urma evaporării la sec a unei soluții rezultate la electroliza KCl în mediu apos (la 60°C). Prin încălzire, masa amestecului solid scade cu 0,847%. Se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor ce au avut loc; b) compoziția (% moli și % greutate) amestecurilor și puritatea KOH înainte și după încălzire.

R: b) inițial: % greut.: 97,838% KOH și 2,163% KClO_3 ; % moli: 99% KOH, 1% KClO_3 $p_i\% = 97,838\%$; final: % greut.: 98,6738% KOH și 1,3262% KClO_3 ; % moli: 99% KOH, 1% KClO_3 ; $p_f\% = 98,6738\%$.

16. Într-un cuptor se încălzește la 1000°C un amestec de sare Glauber, cărbune cu $p\%$ puritate și calcar cu $q\%$ puritate. Gazul obținut adus în c.n. are volumul 4,48 l. Amestecul solid rezultat se dizolvă în apă și apoi soluția se filtrează. Pe filtru rămân 8,3 g dintr-o singură substanță impură. Prin cristalizare din filtrat se obțin 28,6 g sodă. Se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor chimice și indicați denumirea procedurii folosit în prepararea sodei; b) determinați valorile p și q știind că $q = 1,19p$; c) care este compoziția și masa amestecului solid înainte și după încălzire; d) volumul, compoziția (% vol. și % greut.) și densitatea amestecului gazos obținut la 1000°C .

R: a) procedeul Leblanc; b) $p = 80$; $q = 95,238$; c) înainte: 45,7 g; 70,459% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 6,564% cărbune; 22,976% calcar; după: 18,9 g; 56,085% Na_2CO_3 ; 38,095% CaS; 5,82% imp; d) 146,232 l: % greut.: 71,053% H_2O ; 28,947% CO_2 ; % moli: 85,714% H_2O ; 14,286% CO_2 ; $\rho_{am} = 0,2078$ g/l.

17. O dolomită se supune încălzirii la 900°C , obținându-se în final 140,4 g amestec solid de puritate 95,727%. Se cere: a) compoziția și puritatea dolomitei; b) volumul de CO_2 obținut după încălzire.

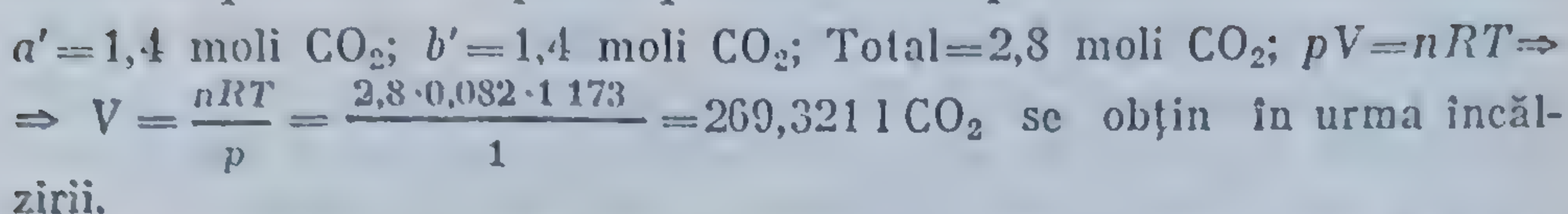
Rezolvare

a) Ecuațiile reacțiilor sînt: $\underset{1}{\text{CaCO}_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{56}{\text{CaO}} + \text{CO}_2$; $\underset{1}{\text{MgCO}_3} \xrightarrow{\Delta} \underset{40}{\text{MgO}} + \text{CO}_2$

$$a = 56x; b = 40x.$$

$$56x + 40x = (95,727/100) \cdot 140,4 \Rightarrow x = 1,4 \text{ moli; imp} = 6 \text{ g.}$$

Compoziția dolomitei va fi: 53,111% CaCO_3 ; 41,613% MgCO_3 2,276% imp. iar puritatea acestuia va fi deci 97,724%.



R: înainte: 53,846% CaCO_3 ; 45,231% MgCO_3 ; 0,923% imp.; $p_i\%$ = 99,077%; după: 57,31% CaO ; 40,936% MgO ; 1,754% imp.; $p_f\%$ = 98,246%.

R: initial: 44,213% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{SO}_4\text{H}^-$; 55,787% $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{NH}_3^+\text{SO}_4\text{H}^-$
final: 43,687% $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$; 56,313% $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$.

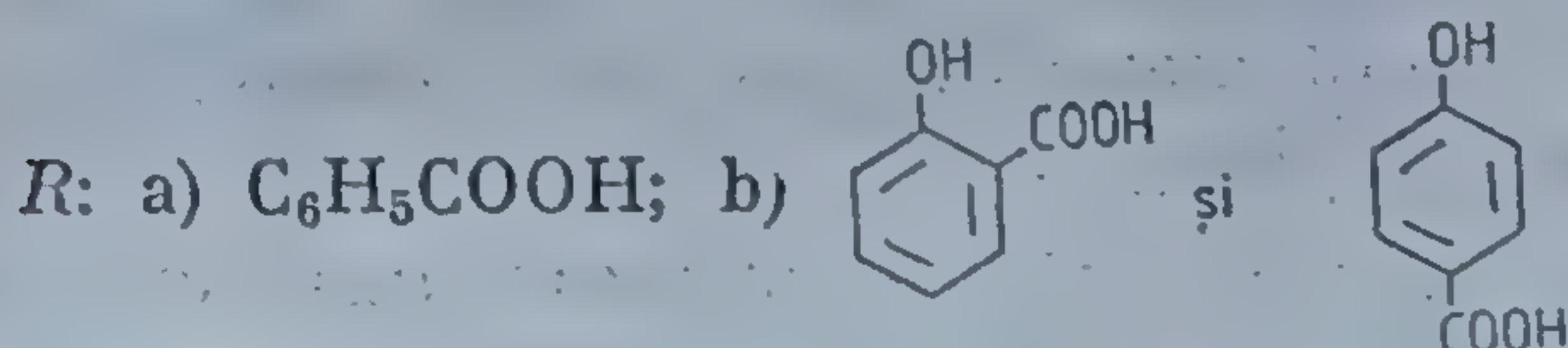
R: $a=19$; % greut.: 45,4% Al_2O_3 , 54,6% Na; % moli: 15,789% Al_2O_3 ; 84,211% Na.

Clc1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)c2ccc(Cl)cc2 ; Clc1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)c2cc(Cl)ccc2 ; Clc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(Cl)cc2 ;
 I II III
Clc1ccccc1C(Cl)(Cl)c2cc(Cl)ccc2 ; Clc1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)OS(=O)(=O)c2ccc(Cl)cc2
 IV V

Raportul gravimetric al elementelor în D.D.T.-ul tehnic este: $C : H : Cl : O : S = 196,716 : 10,54 : 207,251 : 1,384 : 1$. Se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor care au ca produși compușii I—V și mecanismul reacției de formare a D.D.T.-ului; b) compoziția (% moli și % greutate) în compușii I—V a D.D.T.-ului tehnic; c) cât hidrat de cloral (moli și grame) s-a folosit pentru obținerea a 100 g D.D.T. tehnic, știind că randamentul de folosire a cloralului este de 90%.

R: b) % greut. 80% I; 15% II; 0,5% III; 2% IV; 2,5% V; % moli: 80,281% I; 15,048% II; 0,6197% III; 2% IV; 2,0468% V; c) 0,2794 moli \Leftrightarrow 46,235 g CCl_3CHO .

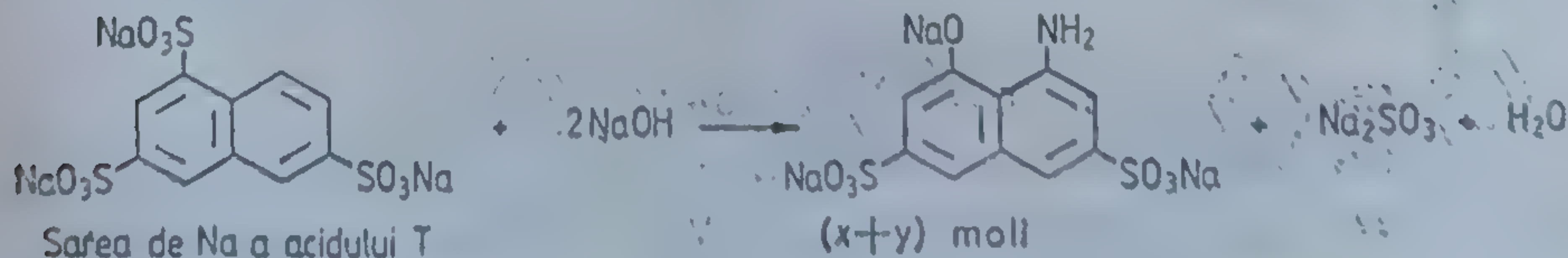
22. Un amestec de acizi toluen-2 sulfonic și toluen-4 sulfonic prin topire alcalină în prezența PbO_2 se transformă într-o masă topită ce conține o singură substanță organică. Se cere: a) care este formula substanței organice obținute; b) ce substanțe organice ar fi conținut masa topită dacă topirea alcalină se făcea în lipsa PbO_2 ?



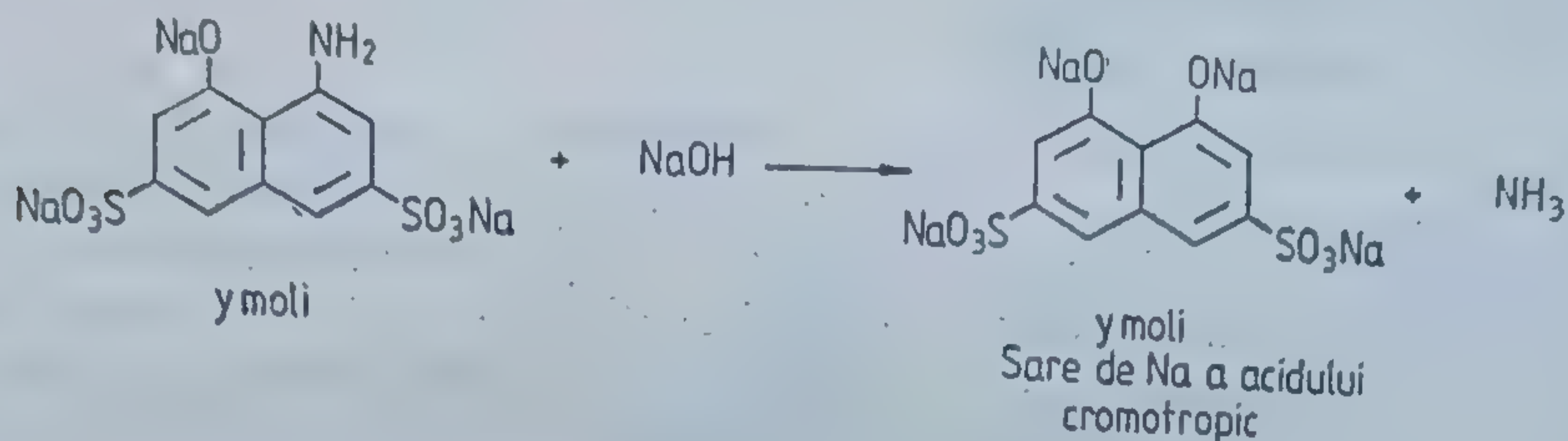
23. La fuziunea alcalină a sării de Na a acidului T (1-naftilamino 3, 6, 8-trisulfonat de sodiu) la temperatura de $220^\circ C$, se obține după separare un amestec binar de acizi A_1 și A_2 care conține 7% A_2 . Știind că fuziunea sării acidului T este totală și excesul de NaOH introdus pentru fuziune reprezintă 75% din masa amestecului binar să se determine: a) ecuațiile reacțiilor care au avut loc; b) compoziția (% moli și % greutate) masei topite; c) randamentul în A_1 ; d) masa, volumul și compoziția (% mol. și % greutate) amestecului gazos obținut la temperatura de lucru, dintr-un mol de sare de Na. Care este raportul dintre densitatea lui la această temperatură și densitatea în condiții normale?

Rezolvare

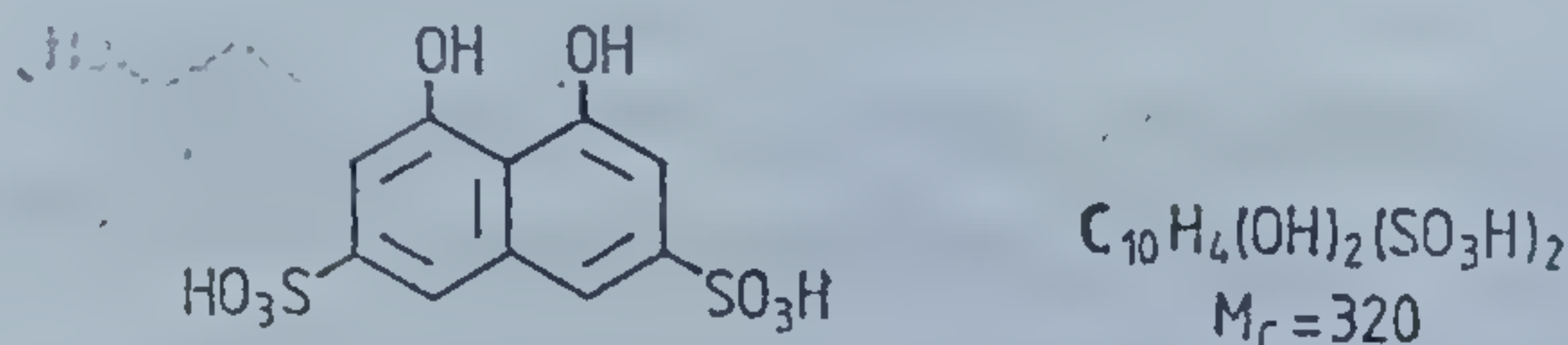
a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



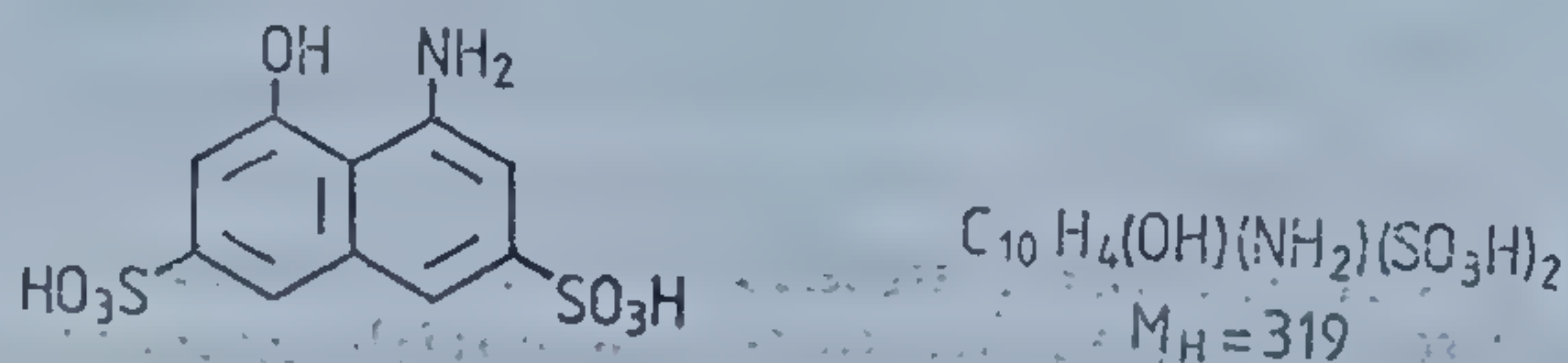
în care: x sînt moli netransformați } de sare de Na a acidului T
 y — moli transformați }



b) Amestecul binar va conține:
 — acidul cromotropic:



— acidul H:



Amestecul binar are masa: $319x + 320y$. Putem scrie relația:

$$\frac{7}{100} = \frac{320y}{319x + 320y} \Leftrightarrow x = 13,327y.$$

Moli sare de Na a acidului T intrați în reacție = $14,327y$

Moli Na_2SO_3 rezultați = $14,327y$ moli.

Excesul de $\text{NaOH} = 0,75 (319x + 320y) = 3\,428,4848y$ grame NaOH în masa topită.

Masa topită conține în grame: $385x = 5\,130,895y$ g sare de Na a acidului H; $126 \cdot 14,327y = 1\,805,202y$ grame Na_2SO_3 ; $408y$ grame sare de Na a acidului cromotropic.

Total grame masă topită = $7\,344,097y$ grame.

Compoziția % greutății este: 69,864% sare de Na a acidului H; 24,58% Na_2SO_3 ; 5,555% sare de Na a acidului cromotropic.

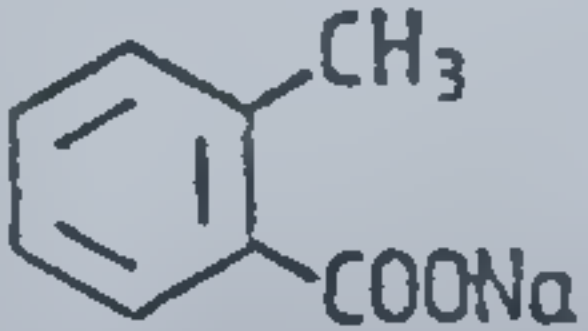
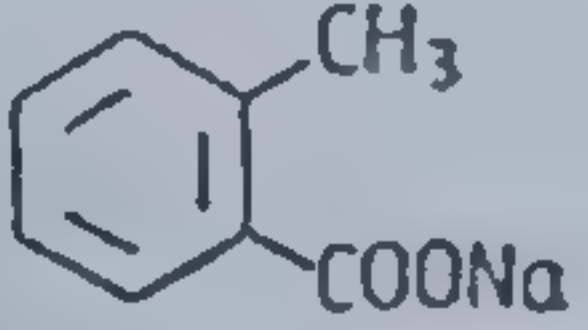
Compoziția % moli este: 46,51% sare de Na a acidului H; 50% Na_2SO_3 ; 3,49% sare de Na a acidului cromotropic.

c) $\eta_{A_1} = 13,327y / 14,327y = 93,02\%$.

d) Masa amestecului gazos = 19,1866 g; $pV = nRT$; $V = 1,0698 \cdot 0,082 \cdot 473 = 41,493$ l amestec gazos; $\rho_{200^\circ\text{C}} = 0,4624$ g/l.

La aducerea amestecului gazos în condiții normale apa condensează rămânând doar amoniacul gazos: $\rho_{\text{NH}_3} = 0,7589 \text{ g/l}$. Deci, raportul densităților va fi $\rho_{200^\circ\text{C}}/\rho_{\text{NH}_3} = 0,6093$.

24. În urma fuziunii alcaline a naftalin 1,3-disulfonatului de sodiu la temperatură $>250^\circ\text{C}$ se obțin două substanțe organice, randamentul de transformare a sării de Na fiind ideal. Știind că excesul de NaOH introdus pentru fuziune este 1,5 moli NaOH: 1 mol sare de Na, să se determine compoziția (% mol și % greut.) masci topite și bineînțelese formulele celor două substanțe organice.

R: % moli: 18,182%  ; 18,182% CH_3COONa ; 36,364% Na_2SO_3 ; 27,272% NaOH; % greut. 28,623%  ; 14,855% CH_3COONa ; 45,652% Na_2SO_3 ; 10,869% NaOH.

25. Se obțin 85,15 g amestec solid de hipoclorit și clorat de sodiu prin procedeul P. La calcinarea acestui amestec rezultă 1,1 moli amestec solid care conține 19,456% Na înglobat în sare biatomică și 2,518% Cl înglobat în sare triatomică. Știind că randamentele de descompunere ale celor două săruri nu sînt ideale să se precizeze: a) valorile lor și masa amestecului final; b) denumirea și reacțiile care stau la baza procedurii P.

R: a) 93,96%; 90,91%; 85,15 g; b) electroliza soluției de NaCl fără diagramă.

26. Peste un amestec solid de fosfor alb și potasă caustică se picură prudent apă, apoi se încălzește ușor pe baie de apă. Rezultă un singur produs solid. Produsul gazos, rezultat, mărește presiunea cu 15% prin introducerea într-o incintă închisă care conține 10 moli gaz inert. Se cere: a) compoziția (% moli și % greut.) amestecului solid inițial; b) masa amestecului solid inițial și masele produsilor rezultați.

R: a) % moli: 25% P_4 ; 75% KOH; % greut.: 42,466% P_4 , 57,534% KOH; b) 438 g amestec inițial; 468 g KH_2PO_2 ; 51 g PH_3 .

27. Un amestec solid conține 49,083% fosfat tricalcic, 40,197% nisip și restul cărbune, de purități: 95%, 80% respectiv 90%. Se încălzește acest amestec la 1300°C și rezultă o masă solidă de puritate $p\%$. Știind că 25% din impurități se descompun la încălzire, să se afle: compoziția procentuală a celor două amestecuri solide, puritatea amestecului inițial (p') și final (p).

R: $p'\% = 88,4337\%$; $p\% = 87\%$.

28. Ce relație ar trebui să existe între M — masa unei probe de dolomită și x — cantitatea de impurități conținută în M pentru ca la încălzire masa probei să se reducă la jumătate, descompunându-se numai $2/3$ din masa probei și $2/3$ din impurități. Care a fost puritatea probei în acest caz?

R: $M=1,945x$; 48,597%.

29. Ce putere calorică are un amestec solid a doi cărbuni de pământ care are compoziția: 5,5% H; 3% O; 1% S; 1,5% H_2O restul C și cenușă. Cei doi cărbuni de pământ se găsesc în cantități egale în amestecul solid, raportul între conținutul de carbon din ei fiind: 10,1 : 9,5 (4). Procentele de H, O, S, H_2O și cenușă diferă cu o unitate de la un cărbune la altul. Se mai cere: a) să se determine o formulă generală de aflare a puterii calorice a unui cărbune ce conține H, O, S, H_2O , C și cenușă; b) care sînt puterile calorice ale fiecăruia din cei doi cărbuni.

R: 8 694,3613 cal/g; a) $q=81,4167 \cdot \%C + 293,5 \cdot \%H - 43,4375 \cdot \%O + 22,1875 \cdot \%S - 6 \cdot \%H_2O$; b) 8 764,778 cal/g; 8 623,9445 cal/g.

30. Într-un amestec solid de bromură și clorură de argint, raportul $g\ Br/g\ Cl=3$. Se cere: a) care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului solid; b) care este raportul moli Ag/moli halogeni și $g\ Ag/g\ halogeni$ în amestec?

R: a) % moli: 57,108% AgBr; 42,892% AgCl; % greut: 63,561% AgBr; 36,439% AgCl; b) moli Ag/moli halogeni=2; $g\ Ag/g\ halogeni=1,773$.

31. Explicați pe baza legii travaliului maxim a lui Berthelot de ce fluorul poate substitui toți ceilalți halogeni din săruri de tipul AgCl, AgBr, AgI. Se dau căldurile lor de formare: $\Delta H_{AgF}=-46,7$ kcal/mol; $\Delta H_{AgCl}=-29$ kcal/mol; $\Delta H_{AgBr}=-24$ kcal/mol; $\Delta H_{AgI}=-15$ kcal/mol.

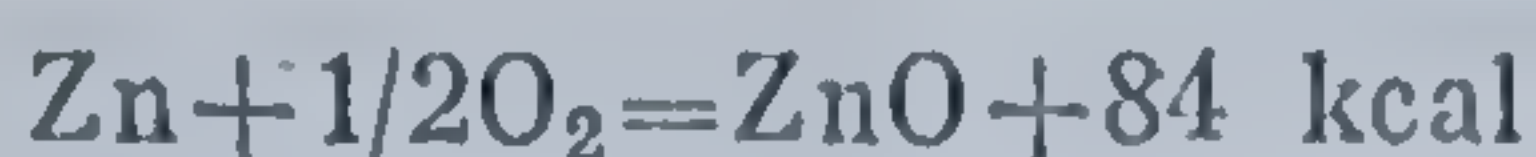
R: Q_1, Q_2, Q_3 demonstrează că reacțiile sînt destul de exoterme pentru ca fluorul să poată substitui ceilalți halogeni: $Q_1=-35,4$; $Q_2=-45,4$; $Q_3=-63,4$.

32. Calculați puterea calorică, în funcție de conținutul procentual în greutate, pentru un cărbune de pământ care conține: C, S, O, H, H_2O , N și cenușă.

R: $q=81,4167 \cdot \%C + 293,5 \cdot \%H - 43,4375 \cdot \%O + 22,1875 \cdot \%S - 6 \cdot \%H_2O$.

33. Un amestec echimolar de zinc și oxid roșu de mercur degajă în urma reacției 10,245 kcal. Se cere: a) masa și compoziția (% greutate) amestecului solid înainte și după reacție; b) care ar fi fost căldura de

reacție dacă în lucru s-ar fi luat 10 moli amestec inițial. Scrieți ecuația termochimică a reacției. Se dau următoarele reacții termochimice:



R: a) 42,315 g; înainte: 23,219% Zn; 76,781% HgO; după: 71,109% Hg; 28,891% ZnO; b) 341,5 kcal; $5\text{Zn} + 5\text{HgO} = 5\text{Hg} + 341,5 \text{ kcal}$.

34. $2a$ grame amestec echimasic E de blendă și galenă conține $a\%$ metal. Procentul de sulf din E este identic cu procentul de sulf din aceeași masă. ($2a$ g) de blendă.

Se cere: a) să se găsească relații de tipul $y=f(x)$ între cele două purități (ale blendei și galenei), cât și între acestea și parametrul a ; b) masa, puritatea și compoziția (% greut.) amestecului echimasic înainte și după prăjire știind că prin prăjire procentul de sulf variază de la 12,0634% la 2%, jumătate din impurități trecând în substanțe volatile. Care a fost randamentul prăjirii?

Notă: se consideră că impuritățile nu conțin sulf.

Rezolvare

a) Se consideră că amestecul echimasic conține: a g blendă (ZnS) de $x\%$ puritate și a g galenă (PbS) de $y\%$ puritate.

Substanța pură: $a \cdot x/100$ g ZnS conține $0,67ax/100$ g Zn; $a \cdot y/100$ g PbS conține $\frac{0,866}{100} \cdot ay$ g Pb. Conținutul procentual în metal se poate exprima prin relația (1):

$$\frac{0,67a \cdot x/100 + 0,866a \cdot y/100}{2a} = \frac{a}{100} \quad (1)$$

Procentul de sulf din blendă se exprimă astfel:

$2a \cdot x/100$ g ZnS pur în $2a$ g blendă care conține: $0,6598a \cdot x/100$ g S. Putem scrie deci relația (2):

$$\frac{0,33ax/100 + 0,134ay/100}{2a} = \frac{0,6598ax/100}{2a} \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă: $a = 1,4x = 0,5688y$.

b) Avem relațiile: $\frac{0,6598ax/100}{2a} = \frac{12,0634}{100} \Rightarrow x = 36,567$

$y = 2,4612x = 2,4612 \cdot 36,567 \approx 90$; $a = 1,4x = 51,2$; $a = 51,2$.

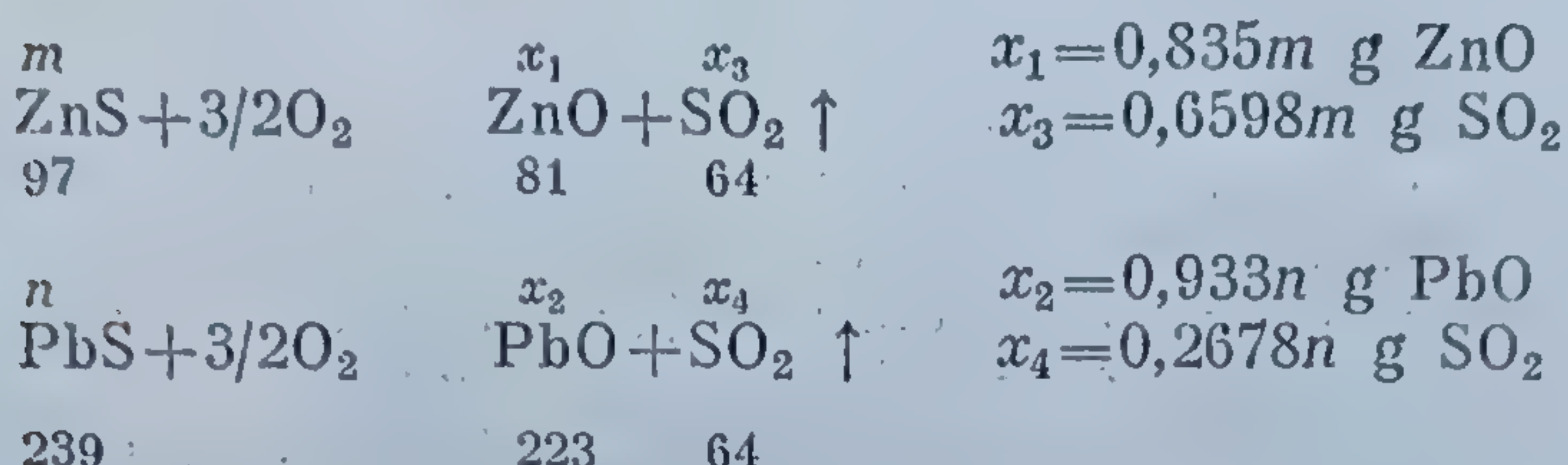
Masa amestecului echimasic va fi: $2a = 2 \cdot 51,2 = 102,4$ g.

Impuritățile conținute în amestecul supus prăjirii sînt:

$102,4 - (0,36567 \cdot 51,2 + 0,9 \cdot 51,2) = 37,598$ g imp.

Puritatea amestecului înainte de prăjire va fi: $p\% = (64,802/102,4) \cdot 100 = 63,283\%$, iar compoziția (% greut.) a acestui amestec va fi: 18,283% ZnS; 45% PbS; 36,717% imp.

Reacțiile la prăjire sînt:



în care: m reprezintă g ZnS reacționate;

n — g PbS reacționate.

În amestec rămîn: $(18,722 - m)$ g ZnS și $(46,08 - n)$ g PbS care conțin sulful din cenușă (2%), respectiv:

$$0,33(18,722 - m) \text{ g S și } 0,134(46,08 - n) \text{ g S.}$$

$$\text{Total g sulf} = 12,353 - 0,33m - 0,134n \text{ g.}$$

$$\text{Amestecul conține: } (18,722 - m) \text{ g ZnS} + (46,08 - n) \text{ g PbS} + 0,835m \text{ g ZnO} + 0,933n \text{ g PbO} + 37,598/2 \text{ g imp} = \underline{83,601 - 0,165m - 0,067n \text{ g amestec.}}$$

Masa amestecului se mai poate exprima cu relația: masă amestec inițial — masă SO₂ degajat — masă imp. transformate în substanțe volatile = $102,4 - 0,6598m - 0,2678n - 18,799 \text{ g.}$

Egalînd relațiile subliniate se obține: $n = 2,4641m$.

Din relația care exprimă procentul de S aflăm valorile pentru m și n :

$$2/100 = 12,353 - 0,33m - 0,33n / (83,601 - 0,165m - 0,165n)$$

$$m = 16,3468 \text{ g ZnS reacționat; } n = 40,28 \text{ g PbS reacționat.}$$

După prăjire amestecul va avea masa: 78,205 g și va conține în % greut.: 3,037% ZnS; 7,417% PbS; 17,454% ZnO; 48,055% PbO; 24,038% imp. Puritatea amestecului este 75,962%.

$$\eta_{\text{ZnS}} = (16,3468/18,722) \cdot 100 = 87,313\%; \quad \eta_{\text{PbS}} = (40,28/46,08) \cdot 100 = 87,413\%; \quad \eta_{\text{total}} = (56,6268/64,802) \cdot 100 = 87,384\%.$$

35. Ce conține după răcire un aliaj de fier cu 4,3% C?

R: ledeburită.

36. Un amestec de alaun și 1 mol de sodă cristalizată conține 70,363% O₂. Știînd că procentul de oxigen din alaun este cu 5,217% mai mic decît cel conținut în sodă, să se afle: a) formula alaunului;

b) masa și compoziția (% moli și % greutate) amestecului solid; c) cu cât % scade masa amestecului în urma încălzirii?

R: a) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; b) 522 g; % moli: 33,333% alaun; 66,667% sodă; % greut. 45,521% alaun; 54,789% sodă; c) 55,1724%.

37. O probă din mineralul cromit se împarte în două părți egale. Prima parte se reduce cu cantitatea stoechiometrică de cărbune obținându-se 16,608 g ferocrom. A doua parte se topește cu sodă calcinată la $1\,000 - 1\,300^\circ\text{C}$ până la reacție totală. Se amestecă cele două reziduuri solide obținute la prelucrarea celor două părți de probă. La dizolvarea în apă se depune o substanță brun-roșiatică. Se adaugă HNO_3 până când soluția devine clară, substanța depusă schimbându-și culoarea în cenușiu. După filtrare, pe filtru rămân 11,508 g reziduu. Filtratul se supune evaporării la sec și calcinării la temperaturi de peste 900°C obținându-se în final 177,54 g reziduu. Se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc; b) determinați masa și puritatea probei de cromit; c) care este compoziția (%) aliajului ferocrom obținut și puritatea carbonului întrebuințat; d) presupunând că se supune calcinării substanțe anhidre, calculați masa și volumul (la $T=900^\circ\text{C}$ și în condiții normale) gazelor degajate.

R: b) 44,8 g; $p\% = 98,214\%$; c) 33,117% Fe; 61,464% Cr; 5,419% imp.; $p_c\% = 98,95\%$; d) 110,912 g; 271,437 l.

38. Un amestec echimolar de două săruri anhidre ale aceluiași cation monovalent se încălzește la temperaturi $< 180^\circ\text{C}$. La răcire se obține o masă solidă ce conține 25% substanță organică, restul fiind substanțe anorganice (una de culoare verde). Se culeg de asemenea 1,5 l (c.n.) gaz biatomic cu $d_{\text{aer}} = 0,967$. Știind că substanța de culoare verde este un trioxid și că substanța organică are aceeași masă moleculară cu substanța anorganică din care provine, se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor ce au avut loc la încălzire, specificându-se și felul lor; b) masa și compoziția (% greut. și % moli) amestecului solid înainte și după încălzire; c) una dintre substanțe are întrebuințări în chimia analitică în dozarea Ag^+ și pentru recunoașterea calitativă a unor ioni. Care este numele și principiul metodei de dozare?

R: b) înainte: 21,964 g; % moli: 50% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 50% NH_4SCN ; % greut.: 76,83% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 23,17% NH_4SCN ; după: 15,268 g; % moli: 37,397% $(\text{NH}_4)_2\text{C}=\text{S}$; 12,49% NH_4SCN ; 50,213% Cr_2O_3 ; % greut.: 25% $(\text{NH}_4)_2\text{C}=\text{S}$; 8,331% NH_4SCN ; 66,669% Cr_2O_3 ; c) dozarea Ag^+ după Volhard.

39. Acetatul unui metal din grupa Ib se supune descompunerii totale, gazul degajat captându-se într-o incintă închisă I. Peste solidul rămas se adaugă un amestec binar de bază (cu 57,5% Me) și sare ale

aceluiași cation monovalent. Noul amestec se calcinează, gazul degajat formînd în incinta *I* în care se introduce, un amestec echimolar cu gazul existent, amestec care la 200°C și 2 at are $\rho = 1,908 \text{ g/l}$. Reziduului solid i se adaugă apă, apoi se supune filtrării. Filtrul este constituit din 9,8g substanță albastră, iar filtratul este o soluție saturată la 20°C a unei singure substanțe. Se cere: a) determinați substanțele necunoscute și scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au avut loc; b) calculați masele acetatului și amestecului de bază și sare; c) calculați volumul incintei închise *I* și cantitatea de sare a unui metal din grupa a II-a care prin hidroliză dă aceeași cantitate (regăsită în incintă) dintr-unul din gazele conținute în aceasta; d) calculați masa și concentrația (procentuală și procentuală molară) soluției saturate la 20°C care constituie filtratul obținut.

R: b) 18,2 g $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$; 20,2 g $(\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH})$; c) 3,8786 l 2 g Be_2C ; d) 119,439 g sol. Na_2CO_3 ; % greut.: 17,75% Na_2CO_3 ; % moli: 3,535% Na_2CO_3 .

40. Plumbul se găsește în natură sub forma izotopilor naturali: ^{204}Pb (1,36%); ^{206}Pb (25,12%); ^{207}Pb (21,25%); ^{208}Pb (52,57%). Să se calculeze masa atomică relativă a Pb.

R: $M_{\text{Pb}} = 207,855$.

41. Două lingouri de aur cu titlurile 0,91 respectiv 0,68 se folosesc pentru obținerea unui lingou cu titlul 0,85 care cîntărește 750 g. Se cere: a) calculați în două moduri cîte grame din fiecare lingou se folosesc în acest scop; b) cîte carate are aurul conținut în fiecare din cele trei lingouri.

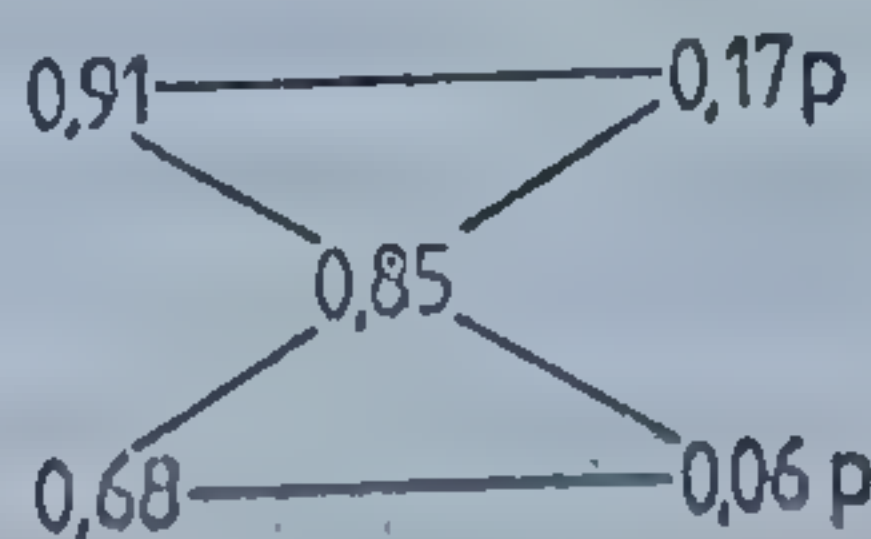
Rezolvare

Modul I: a) notații: x — greutatea primului lingou, g;
 y — greutatea celui de al doilea lingou, g.

Formăm sistemul: $0,91x + 0,68y = (x + y)0,85$; $x + y = 750$;

Acesta are soluția: $x = 554,348 \text{ g}$; $y = 195,652 \text{ g}$.

Modul II: folosim regula dreptunghiului:



$$0,17p + 0,006p = 0,23p.$$

0,23p amestec 0,17p din primul lingou 0,06p din al doilea lingou

750 g a g b g

$$a = 559,348 \text{ g și } b = 195,652 \text{ g.}$$

b) Primul lingou are: $\frac{91}{100} \cdot 24 = 21,84$ carate

Al doilea lingou are: $\frac{68}{100} \cdot 24 = 16,32$ carate

Al treilea lingou are: $\frac{85}{100} \cdot 24 = 20,4$ carate.

42. Se ridică titlul unui aliaj Au-Cd ce cîntărește 890 g, de la 0,905 la 0,95. Se cere: a) cît Au se adaugă? b) cît Cd ar fi necesar a se adăuga pentru a coborî titlul aliajului obținut de la 0,95 la 0,875; c) cîte carate are aurul aliajelor cu titlurile: 0,905; 0,95; 0,875.

R: a) 801 g Au; b) 144,943 g Cd; c) 21,72; 22,8; 21 carate.

43. Ce masă are aliajul Ag-Cu cu titlul 0,93 dacă pentru ridicarea titlului cu $a\%$ sînt necesare 15,321 g Ag, iar pentru scăderea acestuia cu același procent sînt necesare 1,01 g Cu. Se mai cer: a) valoarea lui a ; b) titlurile și masele celor două aliaje care s-au obținut din primul, prin adăugarea de Ag sau Cu.

R: 100,775 g; a) $a=1$; b) 0,9393 și 116,096 g; 0,9207 și 101,785 g.

44. Reacția de disociere termică a oxidului mercuric:



prezintă interes istoric, ea fiind folosită de Priestley în anul 1774 pentru a prepara pentru prima oară oxigen pur. Știind că, K_p pentru această reacție se calculează cu relația: $\log K_p = 8,5 - \frac{6400,5}{T}$ (unde T este temp. în $^{\circ}\text{K}$), să se determine: a) temperatura de disociere normală a oxidului cupric; b) presiunea parțială a oxigenului obținut, la temperatura de disociere 500°C .

R: a) 480°C ; b) $p_{\text{O}_2} = 2,7533$ atm.

45. Un amestec binar de bicarbonați în raport molar 2 : 1 conține 63,83% O. Cunoscînd că unul din bicarbonați conține 65,753% O, iar în amestecul binar obținut în urma calcinării bicarbonaților sînt 0,6 g C, să se afle: a) formulele bicarbonaților și să se scrie ecuațiile reacțiilor de calcinare; b) variația (% greut. și % moli) masei amestecului în urma calcinării; c) compoziția (% moli și % greut.) amestecurilor solide (inițial și final); d) volumul gazului (la 1000°C și în c.n.) obținut în urma calcinării.

R: a) $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; NaHCO_3 ; b) 64,628% (greut.); 16,667% (moli); c) inițial: % greut: 22,34% NaHCO_3 ; 77,66% $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; % moli: 33,333% NaHCO_3 ; 66,667% $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; final: % greut.: 39,85% Na_2CO_3 ; 60,15% MgO ; % moli: 20% Na_2CO_3 ; 80% MgO ; d) $V_1 = 73,0702$ l; $V_2 = 10,074$ l.

46. Să se afle compoziția (% moli și % greut.) amestecului de oxizi rezultat la calcinarea unui precipitat mixt ce conține Cu(OH)_2 și Fe(OH)_3 știind că raportul masic al hidroxizilor este triplul unei doimi din inversul raportului molar al metalelor generatoare.

R: % moli: 71,906% CuO ; 28,094% Fe_2O_3 ; % greut.: 56,135% CuO ; 43,865% Fe_2O_3 .

47. Un amestec solid de sulfat și azotat al aceluiași metal alcalin se topește și se supune electrolizei folosindu-se în acest scop 7 800 C la un randament de curent de 70%, randamentul de depunere al metalului fiind 80%; se obține un amestec gazos ternar cu volumul de 1 068,48 ml.

Știind că masa azotatului scade cu 18,824%, dacă acesta se supune calcinării, să se afle: a) formula metalului alcalin; b) compoziția (% moli și % greut.) amestecului solid supus electrolizei și masa reziduului rămas după electroliză; c) cu cât (%) ar varia masa amestecului solid dacă el s-ar supune descompunerii termice cu randament de 90%; d) compoziția (% vol. și % greut.) și masa amestecului gazos obținut la electroliză.

Rezolvare

a) Notăm cu m — masa metalului. Vom putea scrie deci relația:

$$\frac{18,824}{100} = \frac{16}{m+62} \Rightarrow m=23.$$

Metalul va fi deci sodiul (Na).

Formulele substanțelor componente ale amestecului sînt: Na_2SO_4 și NaNO_3 .

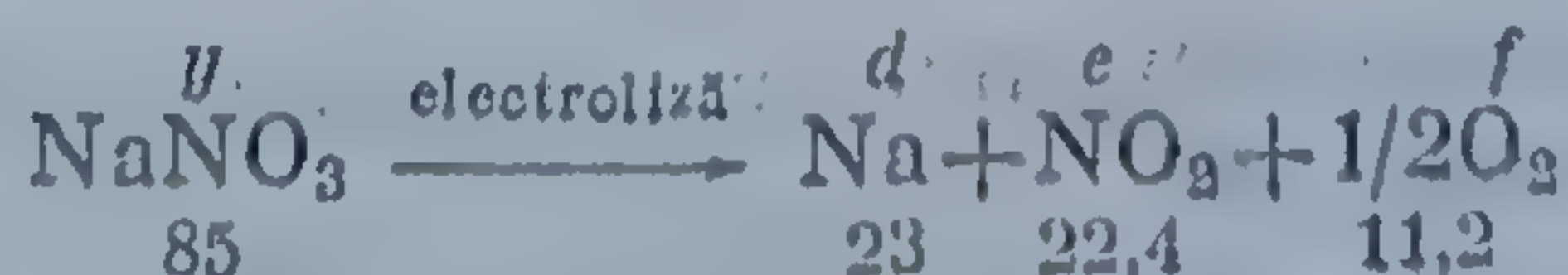
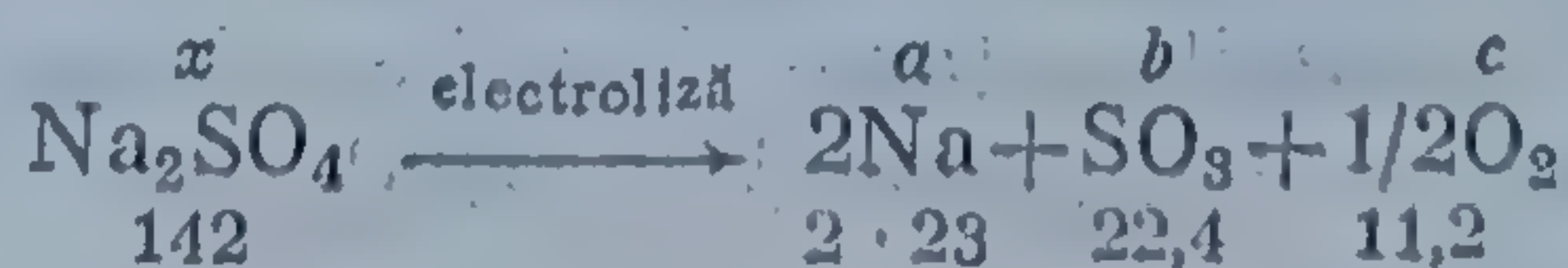
b) Pt. 23 g Na se consumă 96 500 C

a 7 800 · $\frac{70}{100}$ C $a=1,30135$ g Na

depus

Total g Me în amestecul solid = $\frac{100}{80} \cdot 1,30135 = 1,6267$ g Na .

Ecuatiile reacțiilor care au loc la electroliză vor fi:



Se depune mai întîi Na din Na_2SO_4 și apoi Na din NaNO_3 .

Notăm: x — cantitatea de Na_2SO_4 existent în amestecul solid;
 y — cantitatea de NaNO_3 electrolizat.

$$a = 0,3239x \text{ g Na}; \quad b = 0,1577x \text{ l SO}_3; \quad c = 0,0789x \text{ l O}_2;$$

$$d = 0,2706y \text{ g Na}; \quad e = 0,2635y \text{ l NO}_2; \quad f = 0,13176y \text{ l O}_2.$$

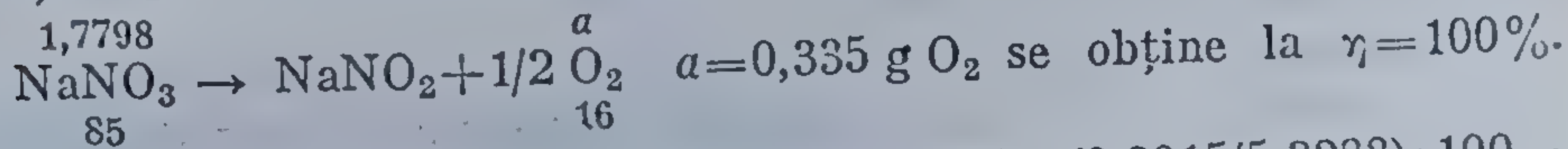
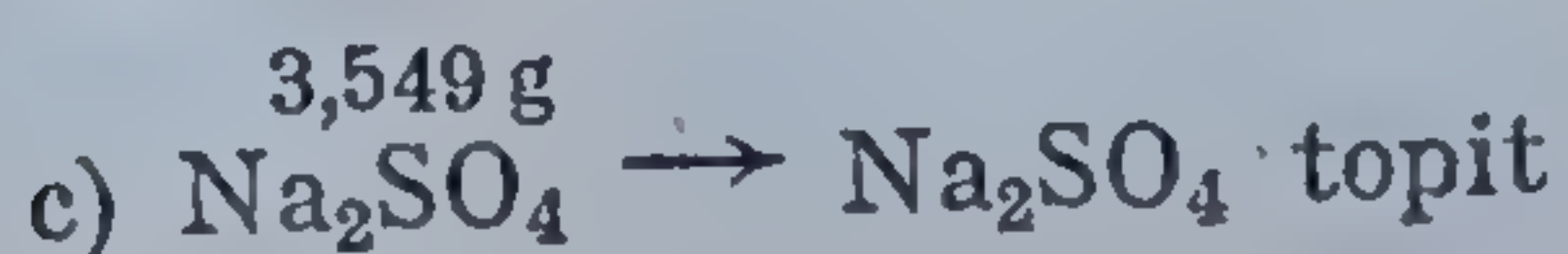
Formăm următorul sistem de ecuații: $0,3239x + 0,2706y = 1,30135$;
 $0,1577x + 0,0789x + 0,2635y + 0,13176y = 1,06848$.

Acesta are ca soluție: $x = 3,549 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$; $y = 0,5774 \text{ g NaNO}_3$.

În amestecul solid au mai fost: $1,6267 - 1,30135 = 0,32535 \text{ g Na}$
 conținut de NaNO_3 : $(85/23) \cdot 0,32535 = 1,2024 \text{ g NaNO}_3$.

Amestecul solid va conține: $3,549 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 + (0,5774 + 1,2024) \text{ g NaNO}_3 = 5,3288 \text{ g}$. Va conține: % greut.: 66,6% Na_2SO_4 ; 33,4% NaNO_3 ;
 % moli: 54,408% Na_2SO_4 ; 45,592% NaNO_3 .

Reziduul rezultat după electroliză: $1,2024 \text{ g NaNO}_3$.



Dar la $\eta = 90\%$: $0,335 \cdot 0,9 = 0,3015 \text{ g}$; $\Delta \% = (0,3015/5,3288) \cdot 100 = 5,658\%$.

d) Amestecul gazos obținut la electroliză conține (% vol.):

44,145% SO_3 ; 13,672% O_2 ; 20,003% NO_2 ($\bar{M} = 48,8924$);

% greut.: 72,232% SO_3 ; 8,948% O_2 ; 18,82% NO_2 ;

$$m_{\text{am. gazos}} = 2,0265 \cdot 48,8924 \text{ g} / 22,4 \text{ l} = 4,4232 \text{ g}.$$

48. 50 g amestec al cristalohidraților de CaCl_2 cu 1,4 și 6 molecule de apă, prin încălzire se dizolvă în propria sa apă formînd o soluție saturată la 40°C . Să se determine: a) numărul de moli din amestecul solid (calculat în două moduri) și concentrația (% moli și % greut.) soluției saturate; b) dacă peste soluția saturată la 40°C se adaugă $a \text{ g}$ hexahidrat cu $ax\%$ umiditate (apă) și apoi se răcește la 20°C , se obțin numai 70 g hexahidrat cu 2% umiditate (apă), să se afle valoarea parametrilor a și x .

Notă: solubilitățile CaCl_2 anh. în apă la 20° și 40°C sînt 74,5 respectiv 115 g $\text{CaCl}_2/100 \text{ g}$ apă.

R: a) 0,2409 moli; % moli: 15,718% CaCl_2 ; % greut: 53,488% CaCl_2 ; b) $a = 20 \text{ g}$; $x = 0,78775$.

49. Calculați umiditatea unei probe de cupru ce conține 17,8% Cu și care după încălzire are 18,976% Cu, știind că în urma încălzirii proba pierde apa higroscopică și 20% din apa de cristalizare, iar dacă proba ar fi anhidră conținutul în Cu ar fi de 22,879%. Cît % din probă reprezintă apa de cristalizare?

R: $u \% = 2,2\%$; $\% \text{H}_2\text{O} = 20\%$.

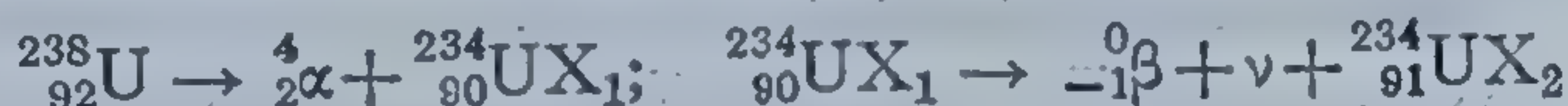
50. Un minereu de peblendă conține 30% impurități solide și 2% apă higroscopică. Se cere: a) care este constanta de dezintegrare radioactivă a uraniului, știind că $T_{1/2} = 4,8 \cdot 10^9$ ani; b) viața medie și ecuația reacției de transformare succesivă a uraniului UI la emiterea particulelor α și apoi a izotopului rezultat la emiterea particulelor β conform legii Fajans-Soddy; c) activitatea radioactivă a uraniului în μci cuprinsă în 30 g minereu. Cu cît (%) variază aceasta dacă minereul ar avea puritatea 100% fiind și complet uscat.

Rezolvare

a) $\lambda = 0,693/T_{1/2}$; $T_{1/2} = 4,8 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 3600 \cdot 24 = 1,5148 \cdot 10^{17}$ s.

Deci: $\lambda = 0,693/1,5148 \cdot 10^{17} = 4,5759 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1}$.

b) $\tau = 1/\lambda = 1,44 \cdot T_{1/2} = 1,44 \cdot 4,8 \cdot 10^9 = 6,912 \cdot 10^9$ ani.



c) U_3O_8 ; $30 \cdot 0,68 = 20,4 \text{ g } \text{U}_3\text{O}_8$ în minereu $\Leftrightarrow \text{gU} = 17,299 \text{ g}$. Nr. atomi U = $17,299 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / 238 = 4,3778 \cdot 10^{22}$ atomi UI.

$$n_1 = \lambda \cdot n = 4,5749 \cdot 10^{-18} \cdot 4,3778 \cdot 10^{22} =$$

$$= 2,0028 \cdot 10^5 \text{ nuclee/s. } 1\text{ci} \Leftrightarrow 3,7 \cdot 10^{10} \text{ d/s.}$$

$$\text{Activitatea: } n_1/3,7 \cdot 10^{10} = 2,0028 \cdot 10^5/3,7 \cdot 10^{10} = 5,413 \cdot 10^{-6} \text{ ci} = 5,413 \mu\text{ci.}$$

At'U în 30 g $\text{U}_3\text{O}_8 = 6,4379 \cdot 10^{22}$ atomi UI

$$n'_1 = \lambda \cdot n = 2,94527 \cdot 10^5 \text{ nuclee/s.}$$

$$\text{Activitatea} = n_1/3,7 \cdot 10^{10} = 7,9602 \cdot 10^{-6} \text{ ci} = 7,9602 \mu\text{ci.}$$

$$\text{Creșterea } \Delta \% \text{ a activității: } [(7,9602 - 5,413)/5,413] \cdot 100 = 47,057\%.$$

2.1.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

$$1. \text{ a) } \text{Zn} : \text{Cr} : \text{K} : \text{O} = (3 \cdot 65) : (4 \cdot 52) : (2 \cdot 39) : (16 \cdot 16).$$

$$\text{Raport gravimetric: } \text{Zn} : \text{Cr} : \text{K} : \text{O} = 2,5 : 2,667 : 1 : 3,282.$$

$$\text{Raport atomic: } \text{Zn} : \text{Cr} : \text{K} : \text{O} = 3 : 4 : 2 : 16 = 1,5 : 2 : 1 : 8.$$

$$\text{b) Nr. atomi dintr-un mol} = 25 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,5058 \cdot 10^{25} \text{ atomi.}$$

$$\text{c) Masa moleculei} = 737/6,023 \cdot 10^{23} = 1,2236 \cdot 10^{-21} \text{ g.}$$

2. a) Conform regulii căldurilor atomice a lui Dulong-Petit se stabilește că produsul dintre căldura specifică și atomul gram al fiecărui

element este aproximativ constant (6,4) independent de natura elementului:

$$C_{at} = C_p \times \text{atom gram} \cong 6,4; \quad \frac{Q}{m \cdot \Delta T} = \frac{18,96}{8 \cdot 10} = 0,237.$$

Aplicînd această relație obținem: $A_{Me} = \frac{6,4}{0,237} = 27 \Rightarrow Me = Al$. Se scriu ecuațiile reacțiilor de reducere și aflăm că amestecul de oxizi conține: 0,0555 moli Fe_2O_3 și 0,0555 moli V_2O_5 .

Masa amestecului va fi deci: $0,0555 \times 160 + 0,0555 \times 182 \cong 19$ g.

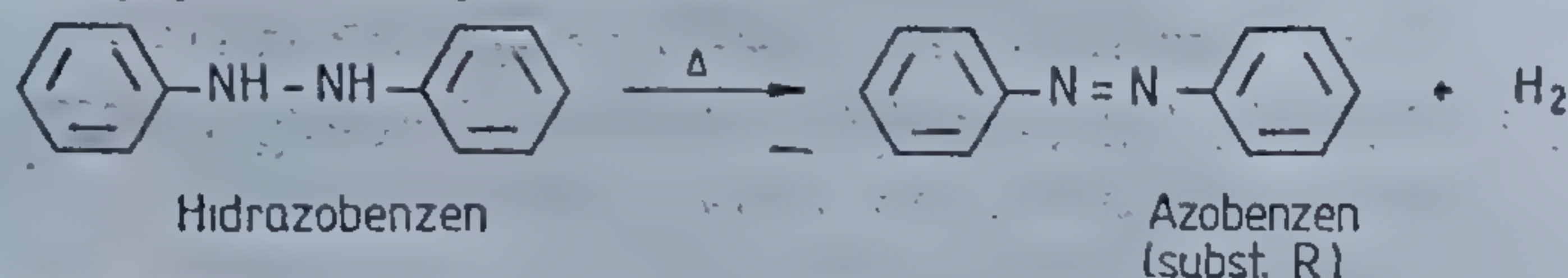
Compoziția se află raportînd cantitatea (grame sau moli) din fiecare oxid la masa (în g sau moli) amestecului.

b) Amestecul rezultat după reducere are masa (conform legii conservării masei) egală cu: masa amestecului inițial de oxizi ($Fe_2O_3 + V_2O_5$) + masa Al necesar pentru reducere.

3. Amestecul de sulfuri are masa $m = 88$ g $FeS + 120$ g $FeS_2 + 208$ g $Fe_2S_3 = 416$ g. El conține: $(4 \cdot 56 / 416) \cdot 100 = 53,846\%$ Fe.

Amestecul de oxizi are masa $m' = 72$ g $FeO + 160$ g $Fe_2O_3 + 232$ g $Fe_3O_4 = 464$ g. El conține: $(6,56 / 464) \cdot 100 = 72,414\%$ Fe.

4. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:

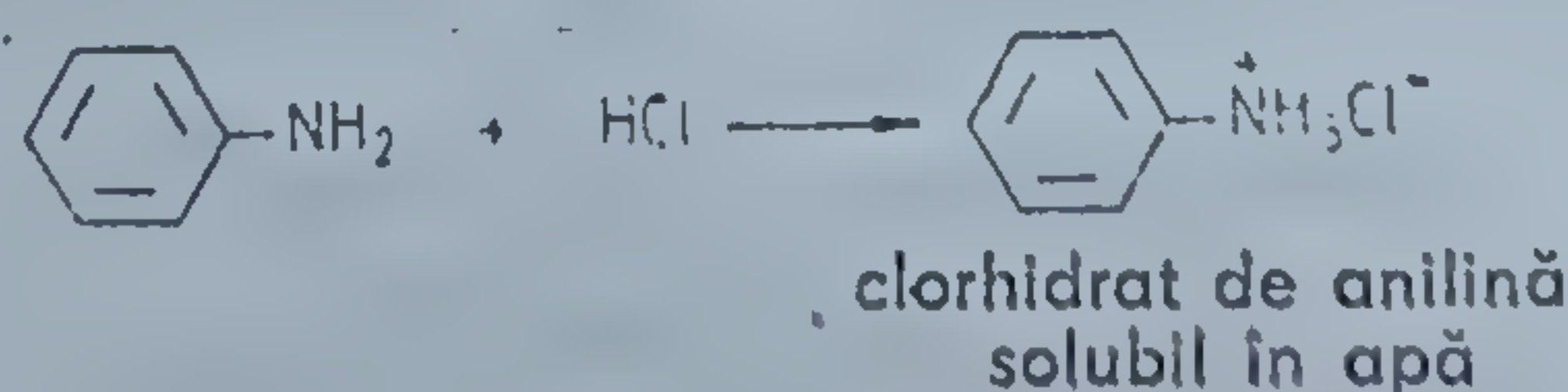


Reacție secundară:



b) Înlocuind datele problemei în reacțiile scrise la pct. a obținem valorile pentru x și y : $x = 3,68$ și $y = 1,86$.

d) Anilina se dizolvă în soluție de HCl 5% cu formare de clorhidrat:



R se separă din soluție prin filtrare. Anilina se regenerează prin tratarea filtratului cu o soluție de bază.

6. Dacă luăm în calcul 200 kg minereu, acesta va conține:

$$\frac{71}{100} \cdot \frac{71}{100} \cdot 200 \text{ kg } KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O + \frac{29}{100} \cdot \frac{29}{100} \cdot 200 \text{ kg } KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O = 117,64 \text{ kg substanță pură și } 200 - 117,64 = 82,36 \text{ kg impurități.}$$

Puritatea minereului va fi: $p\% = 117,64/2 = 58,82\%$.

$$\text{kg Me în minereu} = \frac{100,82}{277,5} \cdot 63 + \frac{16,82}{248,5} \cdot 63 = 27,153 \text{ kg Me}$$

$$\text{kg H}_2\text{O în minereu} = \frac{100,82 \cdot 6 \cdot 18}{277,5} + \frac{16,82 \cdot 3 \cdot 18}{248,5} = 42,893 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$\% \text{ H}_2\text{O în minereu} = 42,893/2 = 21,446\% \text{ apă.}$$

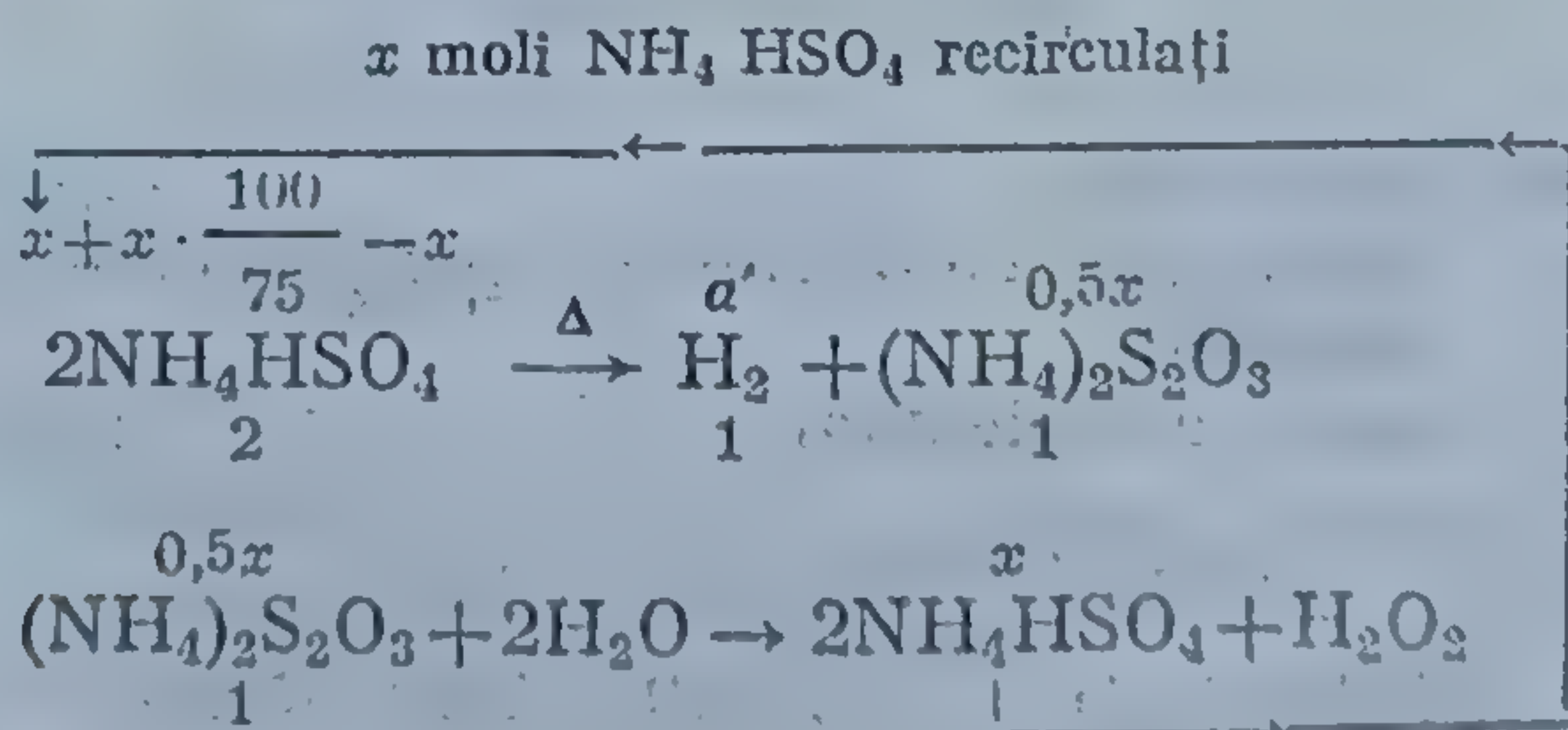
9. a) Notăm cu x — numărul de moli de K_2SO_4 în amestecul A. Ecuatiile reacțiilor de descompunere termică sînt:



Amestecul A conține: x moli ($254x$ g) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + x$ moli ($174x$ g) $\text{K}_2\text{SO}_4 + x$ moli ($136x$ g) $\text{KHSO}_4 = 3x$ moli ($564x$ g); $564x = 56,4 \Rightarrow x = 0,1$. Pentru a se obține amestecul A s-au descompus $5x$ moli $\text{KHSO}_4 = 0,5$ moli (68 g) KHSO_4 . De unde: $\eta = \frac{2x}{5x} \cdot 100 = 40\%$.

b) Raționamentul este la fel ca la punctul a numai că acum notăm cu x' — cantitatea (în g) de K_2SO_4 obținut. Rezultă egalitatea: $3x' = 56,4 \Rightarrow x' = 18,8$ g iar $\eta' = \left(x / \frac{3,634x \cdot 174}{2 \cdot 136} \right) \cdot 100 = 43,016\%$.

10. Sarea X este NH_4HSO_4 (bisulfatul de amoniu). Ecuatiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$x \cdot \frac{100}{75} - x = 1,3333x - x = 0,3333x$ moli NH_4HSO_4 — masa adăugată la masa reciclu.

Aflăm valoarea lui x din egalitatea: $\frac{1,3333x}{2} = \frac{18}{1} \Rightarrow x = 27$.

11. a) Se iau în considerație următoarele reacții chimice:



Notății: y — g CaO în amestecul inițial;

x — g C în amestecul inițial.

Se consideră că $x > y$, deci C este în exces.

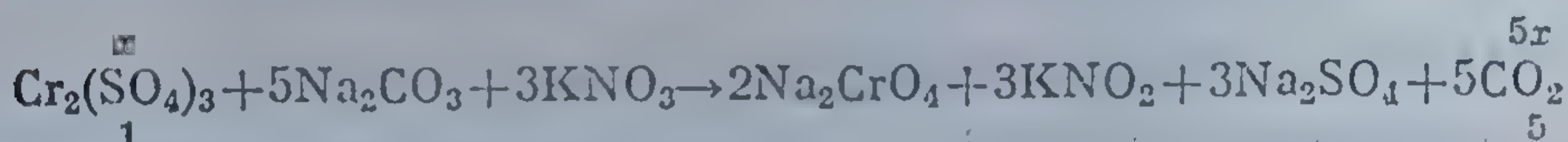
Exprimînd datele din problemă cu ajutorul notațiilor, obținem

sistemul:
$$\begin{cases} 1,4285y = 85,714 \\ \frac{24,779}{100} = \frac{1,8667x}{9,3335x - 72,008} \end{cases}$$
 care are soluția:
$$\begin{cases} x = 40 \\ y = 60 \end{cases}$$

b) $\bar{M}_{am} = 31,965$. Componentul cel mai ușor este N_2 .

Deci: $d_{N_2} = 31,965/28 = 1,1416$.

13. Ecuația reacției este:



Notăție: x — moli $Cr_2(SO_4)_3$ reacționați.

$$5x \cdot 22,4 = 33,6 \Rightarrow x = 0,3$$

Folosind în ecuație valoarea lui x se obțin masele și deci și compozițiile amestecurilor inițial și final, care se calculează după formula:

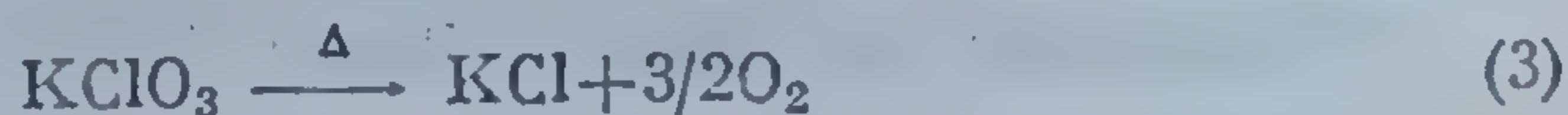
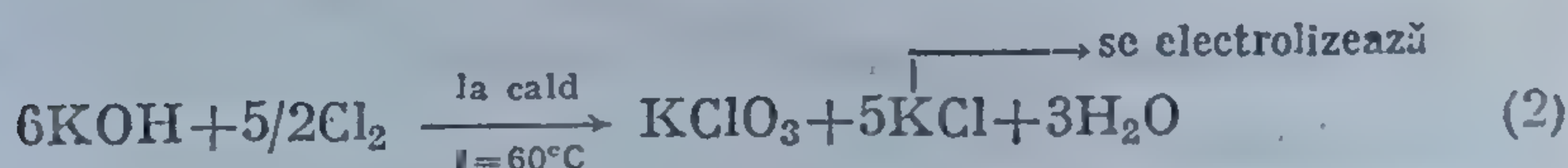
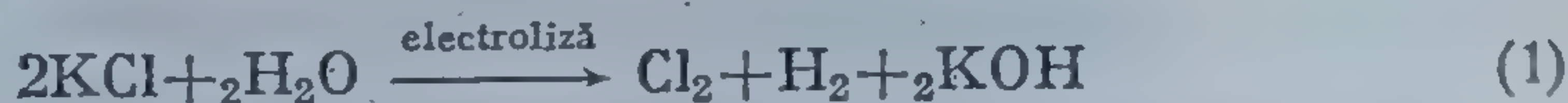
$$C_i \% = \frac{m_i}{M} \cdot 100$$

în care C_i % este compoziția;

m_i — masa (în moli sau g) pentru componentul i din amestec;

M — masa amestecului.

15. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



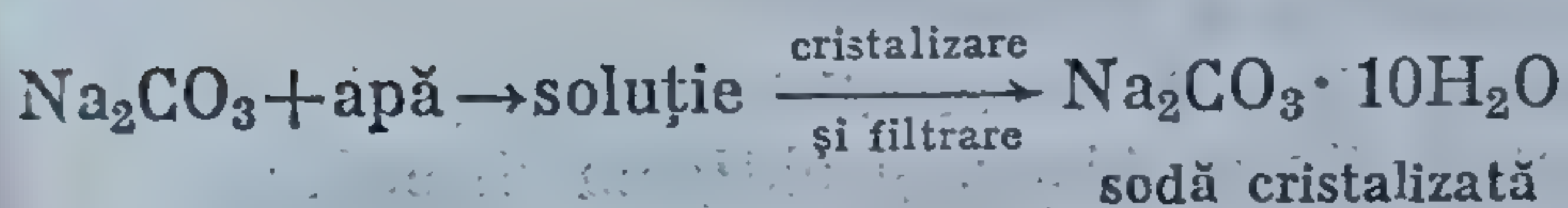
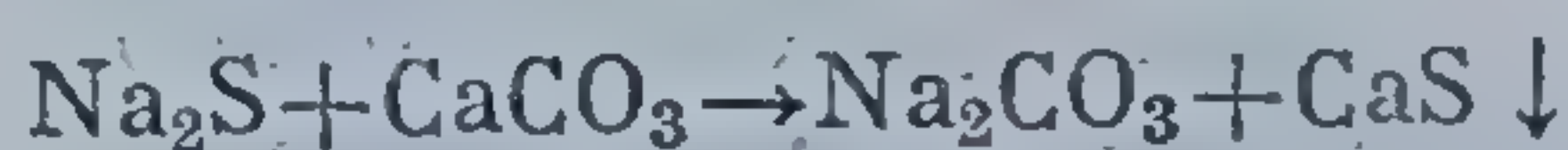
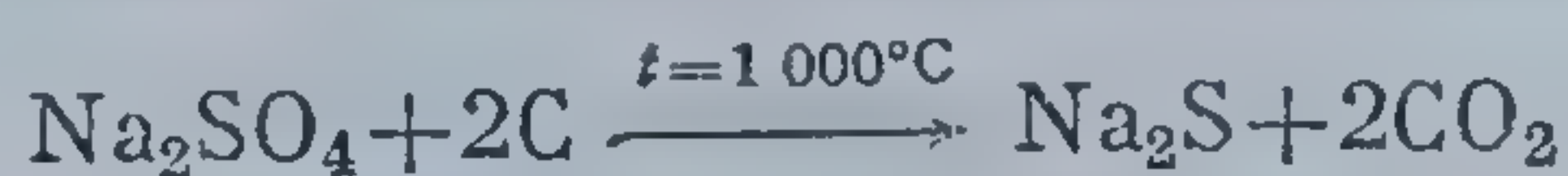
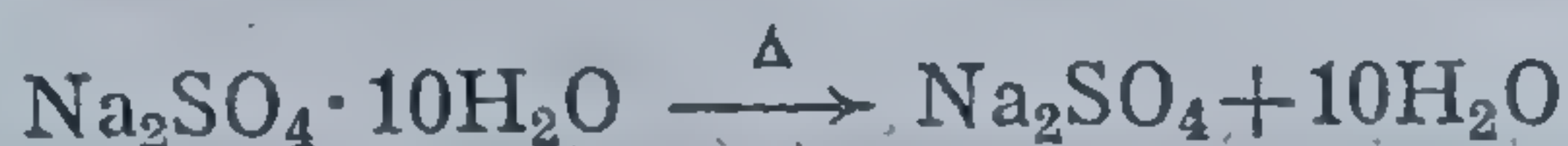
b) Notăm: x — g KOH în amestec
 y — g KClO₃ în amestec.

Folosind pe y în ecuația (3) constituim egalitatea:

$$\frac{0,3918y}{x+y} = \frac{0,847}{100} \Leftrightarrow y = 0,0221x$$

$M_{\text{amestec}} = 1,0221x$ g. Se află compozițiile cerute la acest punct după formula de la problema 13.

16. a) Procedeul Leblanc — abandonat din considerente economice — folosit pentru obținerea sodiei are la bază următoarele reacții chimice:



Pe filtru rămân deci: CaS insolubilă în apă și impuritățile din calcar și cărbune.

b) Din datele problemei se află că în amestec se găsesc 10 g CaCO₃ pur și 2,4 g C pur; $g_{\text{imp}} = 8,3 - 7,2 = 1,1$ g.

Notății: x — g impurități din cărbune;
 y — g impurități din calcar.

Obținem sistemul:
$$\begin{cases} x+y=1,1 \\ \frac{10}{10+y} = 1,19 \cdot \frac{2,4}{2,4+x} \end{cases}$$

de unde rezultă
$$\begin{cases} x=0,6 \\ y=0,5 \end{cases}$$

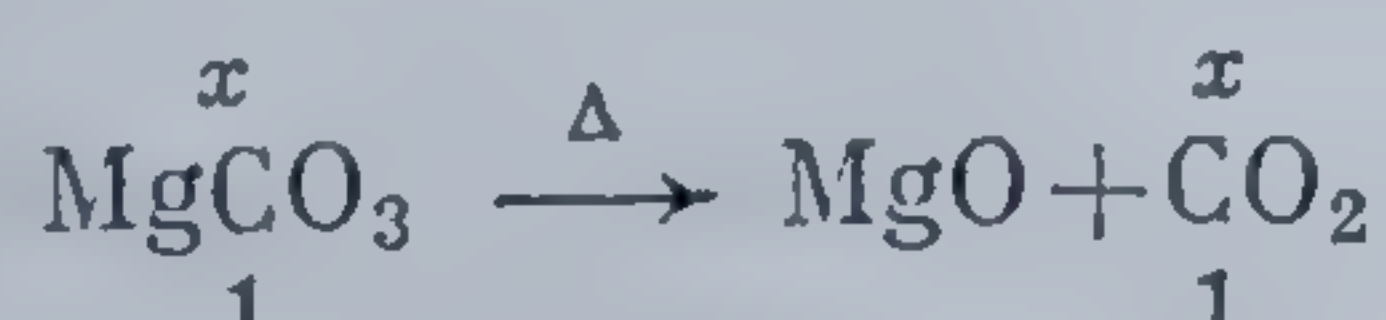
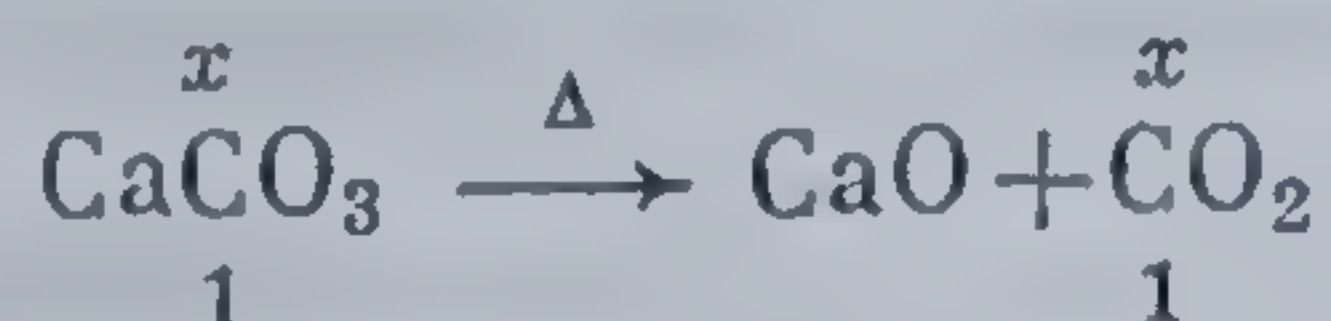
c) Masele și compozițiile amestecurilor se află conform indicațiilor de la problema 13.

d) Amestecul gazos conține: 21,6 g (26,88 l) H₂O + 8,8 g (4,48 l) CO₂ = 30,4 g (31,36 l)

$$V_{\text{am.}}^{1\,000^\circ\text{C}} = \frac{V_0 \cdot T}{T_0} = \frac{31,36 \cdot 1\,273}{273} = 146,232 \text{ l}$$

$$\rho = 30,4 / 146,232 = 0,2078 \text{ g/l.}$$

18. Notăție: x — moli CaCO_3 respectiv MgCO_3 în dolomită.
Ecuatiile reacțiilor de descompunere termică sînt:



$$pV = nRT; 1 \cdot 673,3 = 2x \cdot 0,082 \cdot 1173 \Rightarrow x = 3,5 \text{ moli}$$

$$650 - 3,5(100 + 84) = 6 \text{ g impurități;}$$

$$\text{puritatea } \% = \% \text{ CaCO}_3 + \% \text{ MgCO}_3 = \frac{650 - 6}{650} \cdot 100 = 99,077 \%$$

Analog se calculează puritatea și după descompunerea termică.

19. Formulele generale ale aminoacizilor sînt:



unde n și k reprezintă numărul de cicluri din moleculă.

Exprimăm procentele din problemă și obținem sistemul:

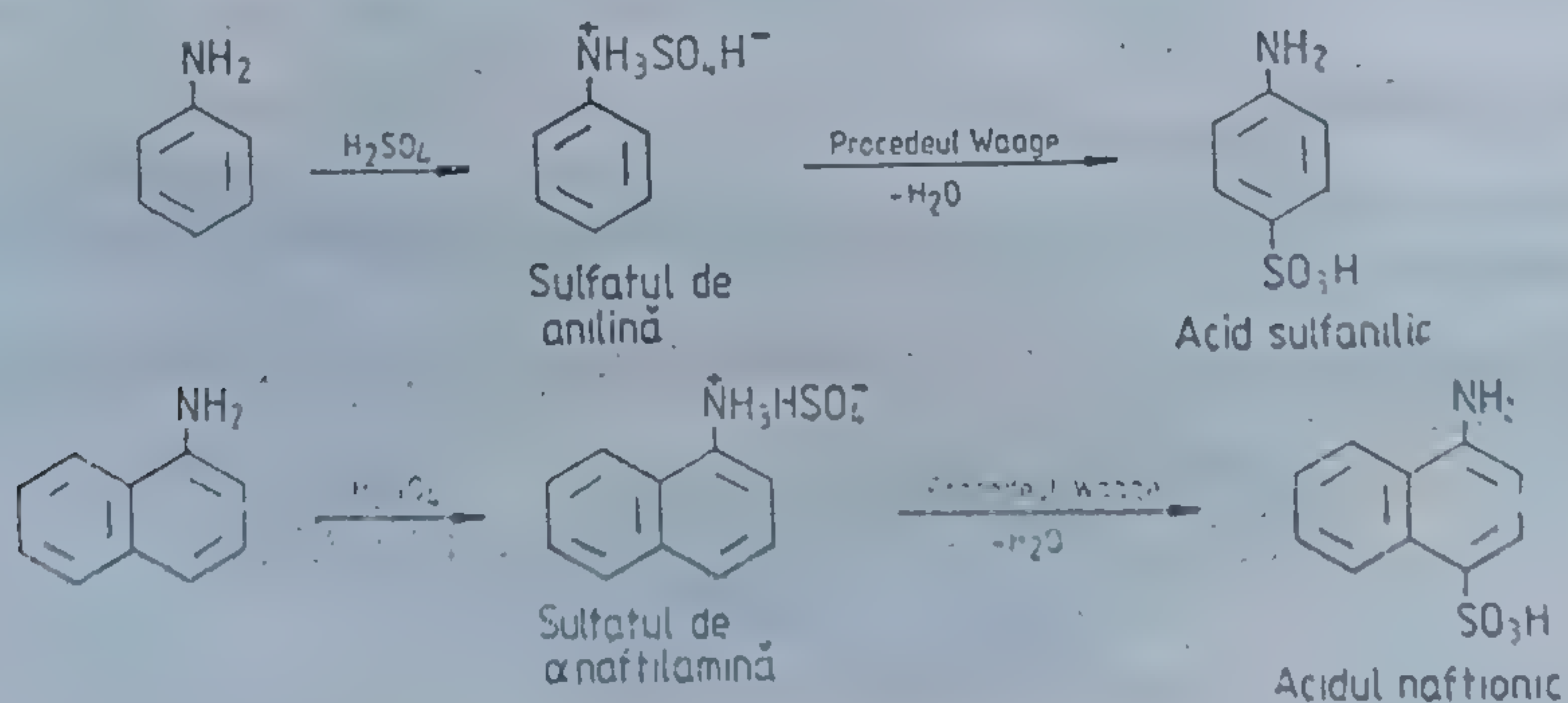
$$\begin{cases} \frac{28}{50(n+k)+246} = \frac{7,0707}{100} \\ \frac{2(n+k)+5}{50(n+k)+246} = \frac{4,0404}{100} \end{cases}$$

de unde rezultă: $n+k=3$

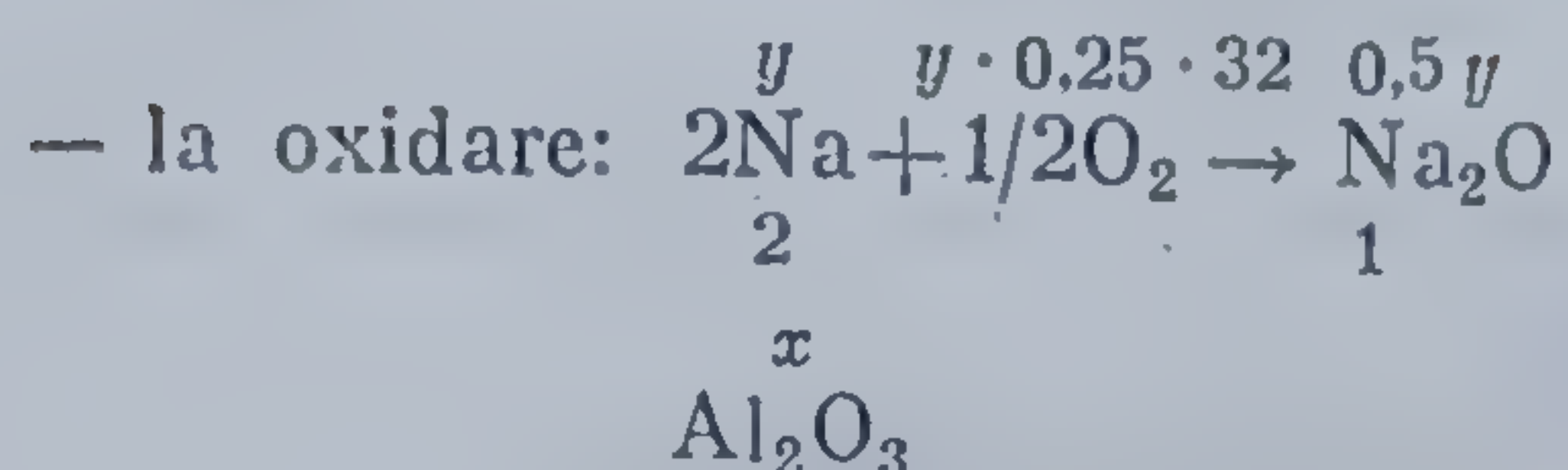
sau: $n=1$

$k=2$

Formulele aminoacizilor vor fi $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ și $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$,
iar ecuațiile reacțiilor vor fi:

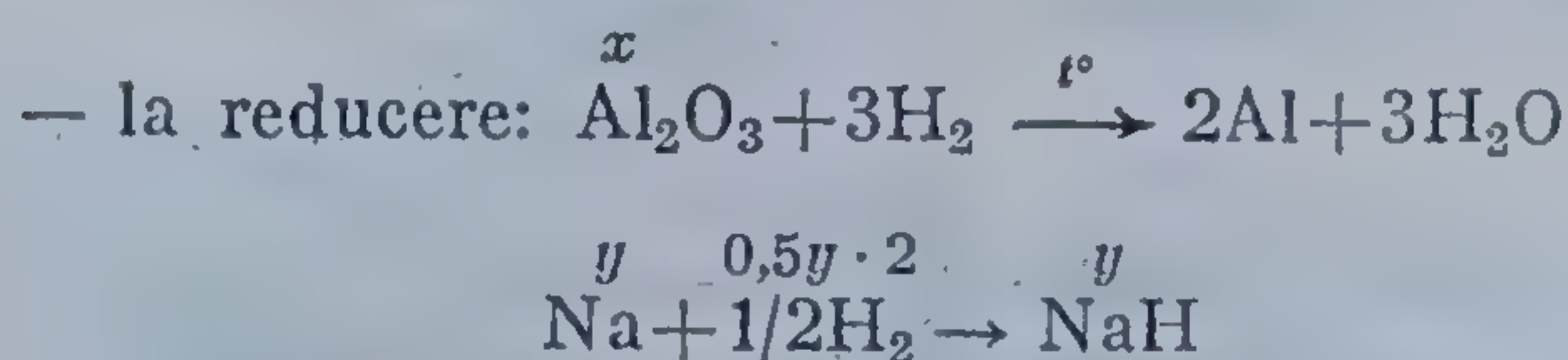


20. Ecuatiile reactiilor vor fi:



Notatii: x — moli Al_2O_3 în amestec;
 y — moli Na în amestec.

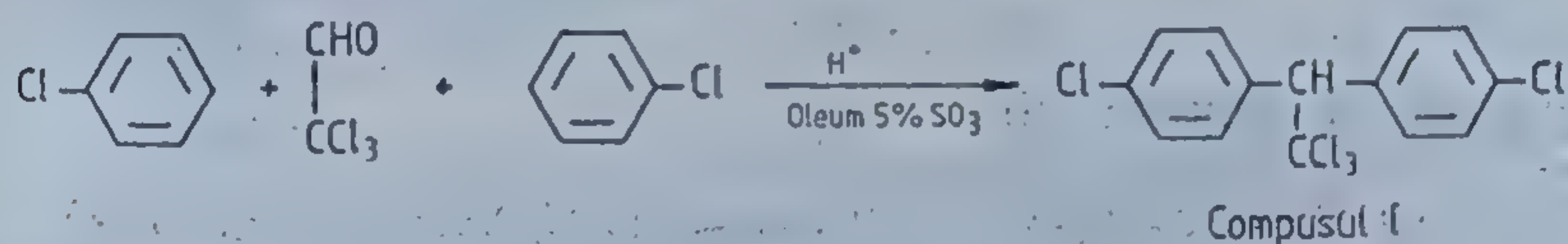
Putem scrie relația: $\frac{8y}{102x + 23y} = \frac{a}{100}$ (1)



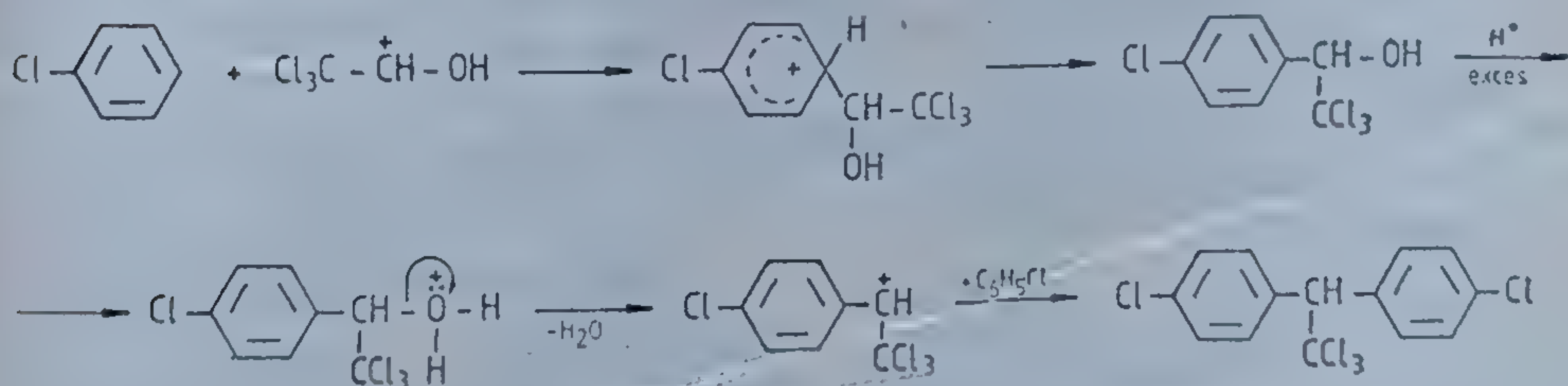
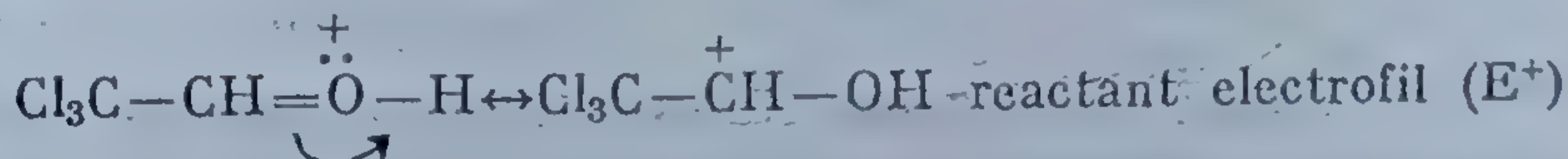
Păstrînd aceleași notații putem scrie relația: $\frac{48x - y}{102x + 23y} = \frac{a}{100}$ (2)

Din relațiile (1) și (2) rezultă: $y = 5,3333x$, iar $a = 19$.

21. Ecuatiile reacțiilor care a avut loc sînt:



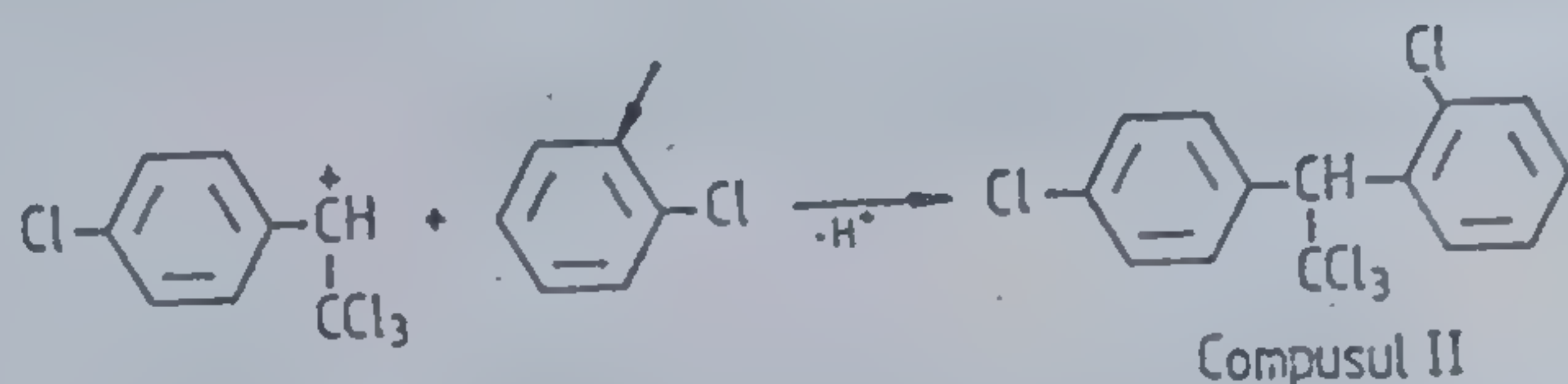
Mecanism:



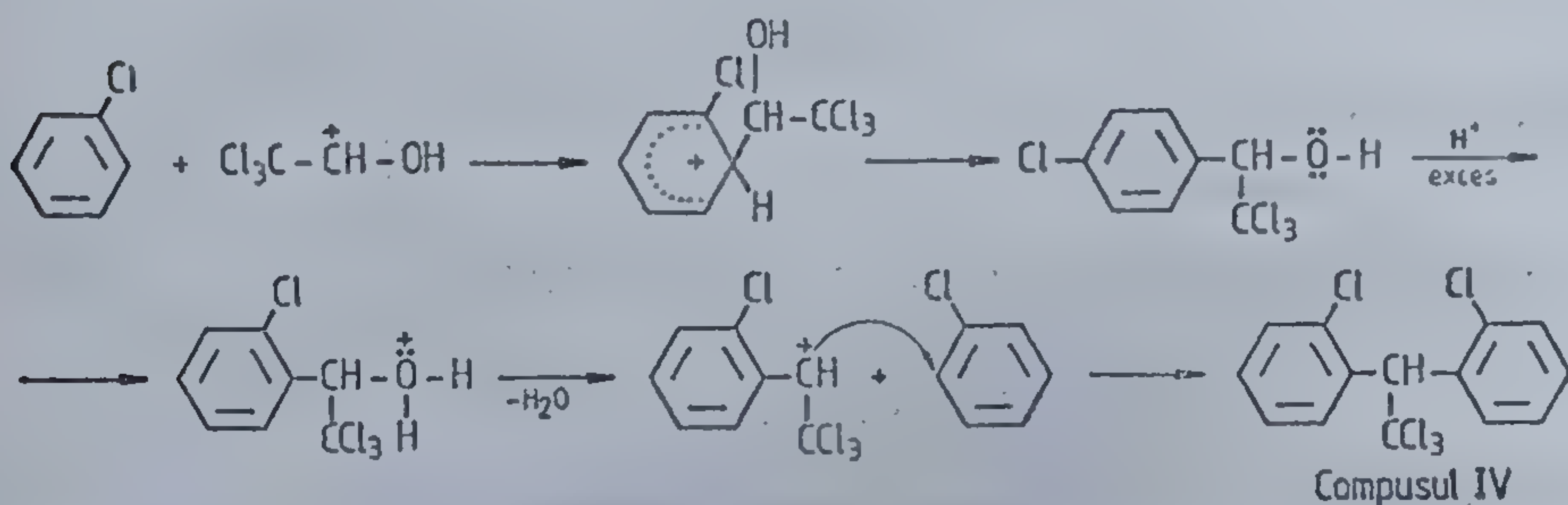
O dovadă a acestui mecanism este izolarea în cantități mici a alcoolului:



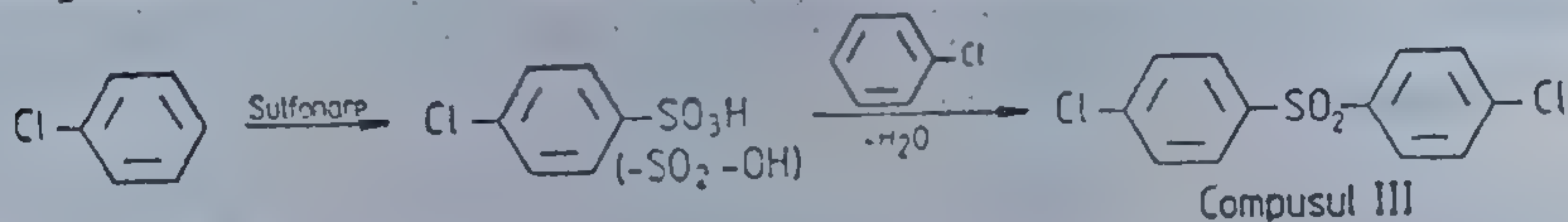
În compușii II și IV clorbenzenul reacționează cu E⁺ în poziția orto:
— în compusul II:



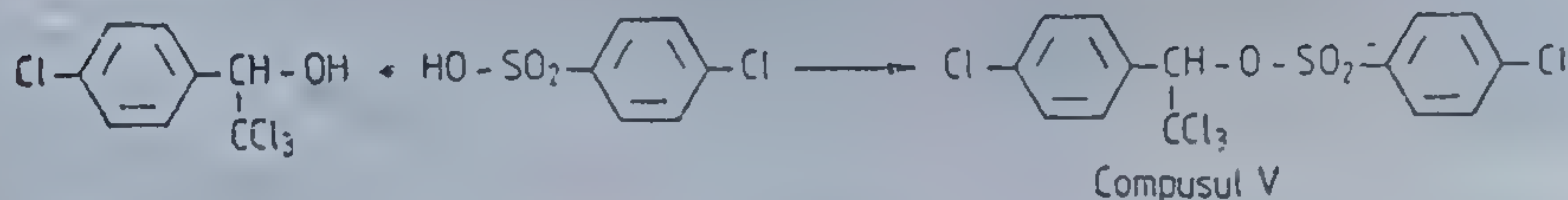
— în compusul IV:



Compusul III rezultă în urma reacției:

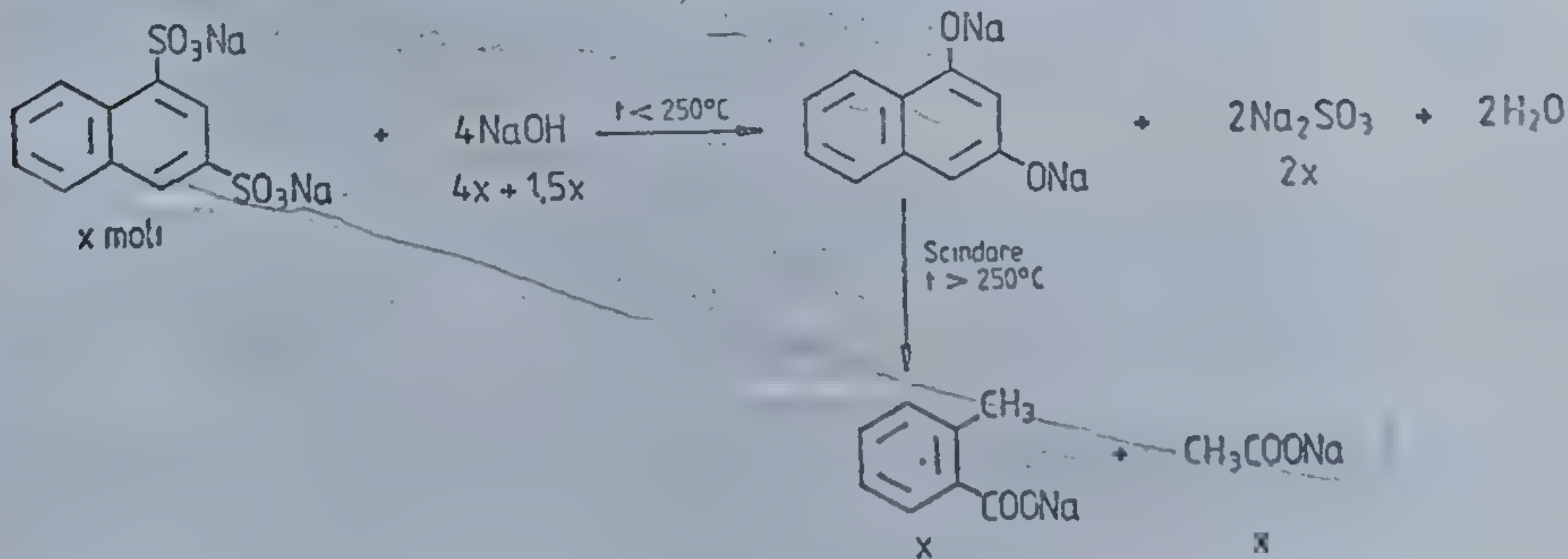


Compusul V rezultă din:



22. Se obține acid bezoic pentru că PbO₂ este un oxidant puternic.

24. Ecuațiile reacțiilor de fuziune alcalină:

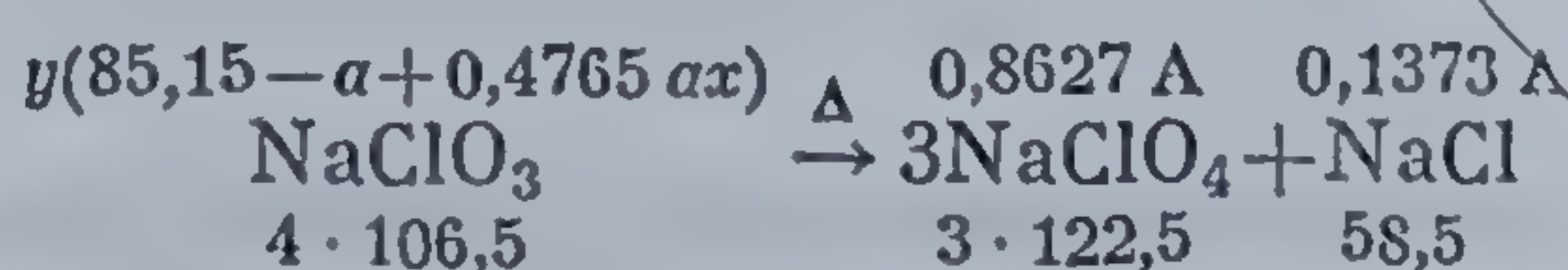
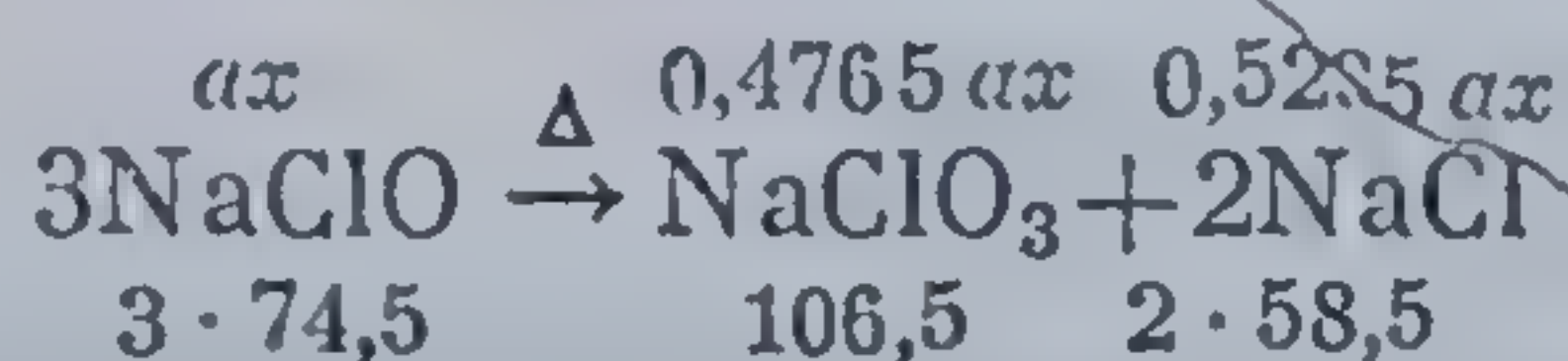


Amestecul final conține 5,5x moli respectiv 552x g.

25. a) Notății; x, y — randamentele de descompunere ale celor două săruri.

a — cantitatea de NaClO în amestecul inițial.

Ecuatiile reacțiilor de descompunere termică sînt:

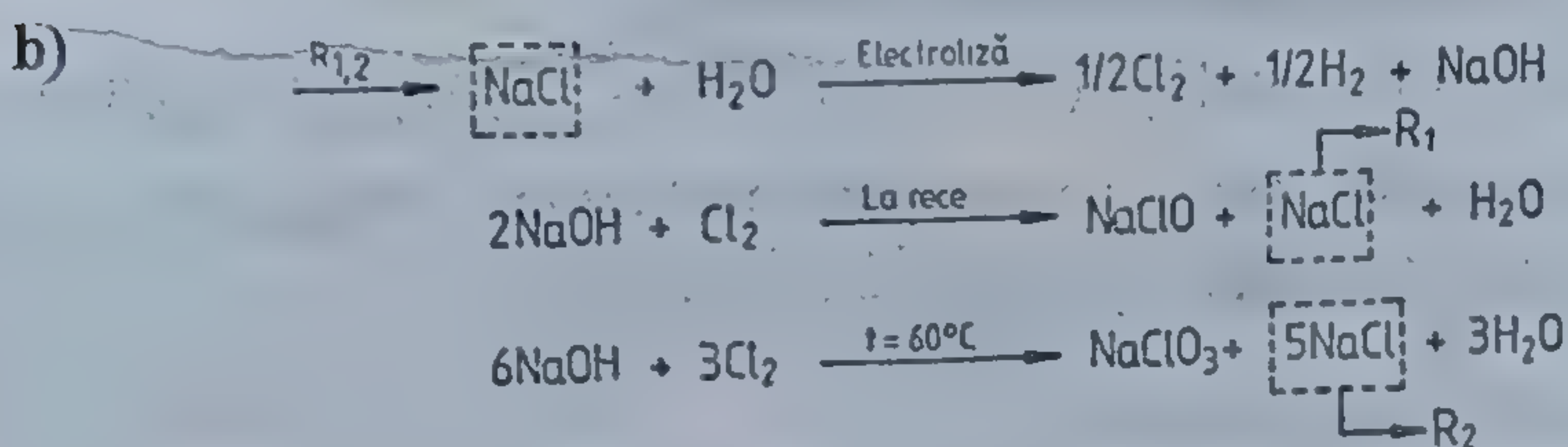


$$y(85,15 - a + 0,4765ax) = A$$

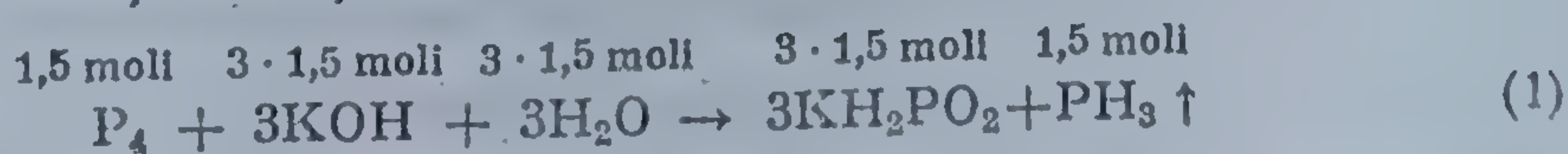
Formăm sistemul:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{19,456}{100} = \frac{\frac{23}{58,5} (0,5235ax + 0,1373A)}{a(1-x) + \frac{A}{y} (1-y) + 0,8627A + 0,5235ax + 0,1373A} \\ \frac{2,518}{100} = \frac{\frac{35,5}{74,5} \cdot a(1-x)}{85,15} \\ \frac{(1-y) \frac{A}{y}}{106,5} + \frac{a(1-x)}{74,5} + \frac{0,8627A}{122,5} + \frac{0,5235ax + 0,1373A}{58,5} = 1,1 \end{array} \right.$$

Soluția sistemului: $a=74,5$; $x=0,9396$; $y=0,9091$.



26. Ecuatia reacției este:



Notății: p_1 — presiunea în incintă înainte de reacție;

n_1 — numărul de moli de gaz în incintă înaintea reacției ($n_1=10$);

p_2 — presiunea în incintă după introducerea PH_3 ;

n_2 — numărul de moli în incintă după introducerea PH_3

$$p_1 V = 10RT \Rightarrow V = V \Rightarrow \frac{10RT}{p_1} = n_2 \cdot \frac{RT}{1,15p_1} \Rightarrow n_2 = 11,5$$

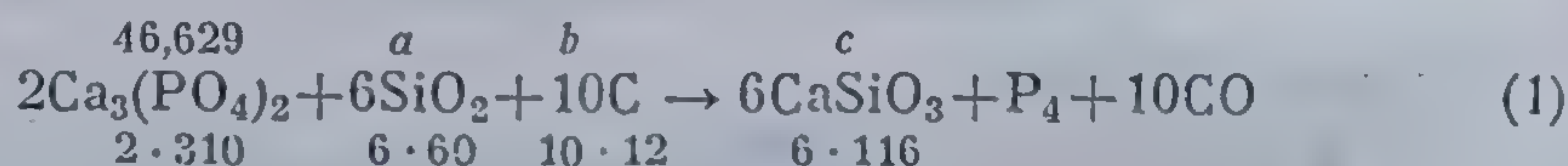
$$p_2 V = n_2 RT$$

$$p_2 = p_1 + \frac{15}{100} p_1 = 1,15p_1$$

moli $\text{PH}_3 = 11,5 - 10 = 1,5$ moli [Așa cum de fapt am completat în ec. (1)].

Se poate afla masa amestecului solid și compoziția acestuia.

27. Ecuația reacției este:



Luăm în lucru 100 g amestec.

Raportul stoechiometric al substanțelor în reacția (1) este:

$$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{SiO}_2 : \text{C} = 620 : 360 : 120 = 5,1667 : 3 : 1$$

Raportul cantităților luate în lucru:

$$\begin{aligned} \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 : \text{SiO}_2 : \text{C} &= \left(\frac{95}{100} \cdot 49,083 \right) : \left(\frac{80}{100} \cdot 40,197 \right) : \left(\frac{90}{100} \cdot 10,719 \right) = \\ &= 4,8334 : 3,3334 : 1. \end{aligned}$$

$$3,3334 > 3 \Rightarrow \text{SiO}_2 \text{ este în exces.}$$

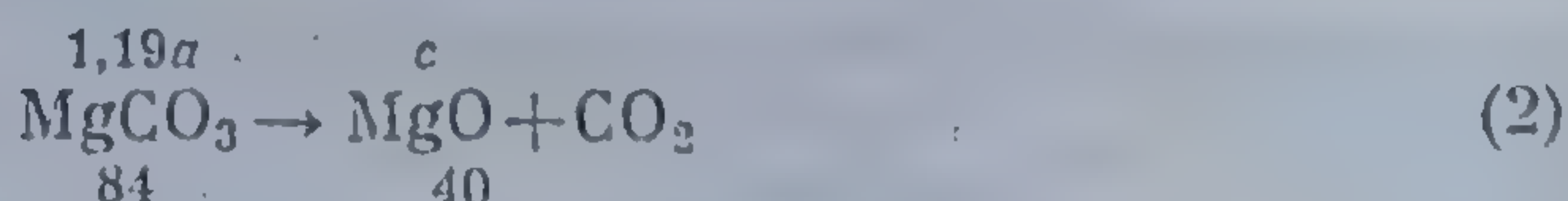
Vom lucra deci cu cantitatea de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Introducând în ecuația (1) cantitatea: $\frac{95}{100} \cdot 49,083 = 46,629$ g de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ putem afla ceea ce ne cere problema. (Verificare pentru puritatea amestecului final: $p = \frac{58,0497}{66,7244} \cdot 100 = 87\%$)

28. Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$b = 0,56a \text{ g CaO}$$



$$c = 0,5667a \text{ g MgO.}$$

Din M g dolomită se descompun: $\frac{2}{3} M$ g $\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} (M-x) \text{ g dolomită pură} \\ \frac{2}{3} x \text{ g impurități} \end{array} \right.$
care conțin:

$\frac{1}{3} M$ g dolomită nedescompusă conțin: $\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} (M-x) \text{ g dolomită pură} \\ \frac{1}{3} x \text{ g imp.} \end{array} \right.$

$$2,19a = \frac{2}{3} (M-x) \Rightarrow a = 0,3044(M-x).$$

$$(0,56 + 0,5667) \cdot 0,3044(M-x) + \frac{1}{3} M = 0,5M \Leftrightarrow M = 1,9454x$$

$$\text{puritatea} = \frac{1,9454x - x}{1,9454x} \cdot 100 = 48,597\%.$$

29. Notăm	C	H	O	S	H ₂ O	Cenușă
I Cărbune	x_1	y	z	u	w	t
II Cărbune	x_2	$y+1$	$z+1$	$u+1$	$w+1$	$t+1$
Amestecul solid	$\frac{x_1+x_2}{2}$	$\frac{2y+1}{2}$	$\frac{2z+1}{2}$	$\frac{2u+1}{2}$	$\frac{2w+1}{2}$	$\frac{2t+1}{2}$

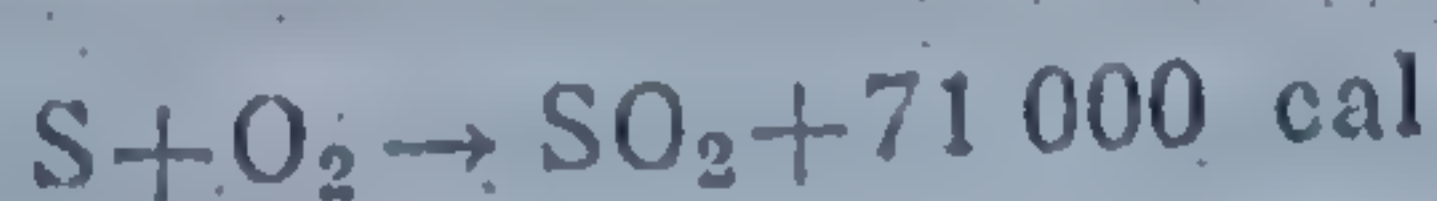
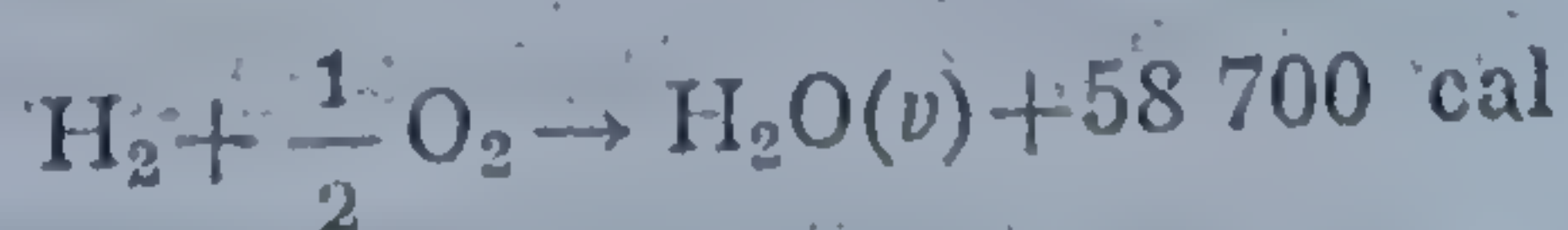
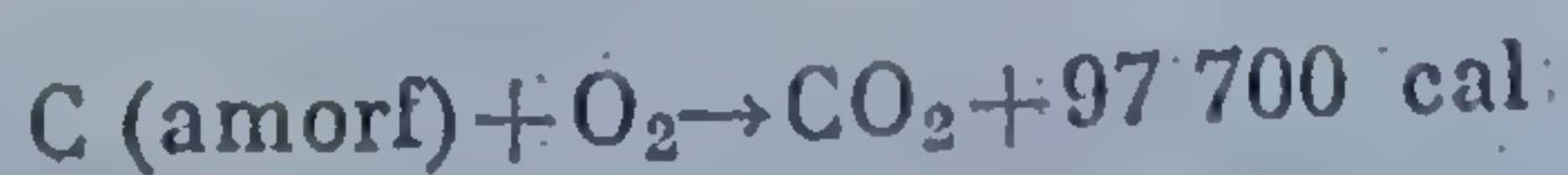
$$\frac{2y+1}{2} = 5,5; \quad \frac{2z+1}{2} = 3; \quad \frac{2u+1}{2} = 1; \quad \frac{2w+1}{2} = 1,5$$

$$\frac{10,1}{9,5(4)} = \frac{x_1}{x_2} \text{ și } x_1 - x_2 = 5.$$

De aici deducem

Procente [% greut.]	C	H	O	S	H ₂ O	Cenușă
I Cărbune	90,9	5	2,5	0,5	1	0,1
II Cărbune	85,9	6	3,5	1,5	2	1,1
Amestecul solid	88,4	5,5	3	1	1,5	0,6

Deducem ecuația generală pentru aflarea puterii calorifice a cărbunelui. Considerăm următoarele ecuații termochimice:



Din cantitatea de hidrogen existentă în cărbune, o parte arde consumînd oxigenul din compoziția cărbunelui, iar restul arde consumînd oxigenul din aer.

$$\frac{z}{100} \cdot \frac{2}{16} = 1,25 \cdot 10^{-3} z \text{ este cantitatea de H cu care se combină } O_2 \text{ din C.}$$

Cantitatea de H care se combină cu O_2 din aer va fi:

$$\frac{y}{100} - 1,25 \cdot 10^{-3} z.$$

Puterea calorică calculată pentru 1 g de cărbune va fi dată de relația:

$$q = (Q_C + Q_H + Q_S) - (Q_{H_2O} + Q'_{H_2O}) \text{ unde:}$$

în care q este puterea calorică;

- Q_C, Q_H, Q_S — cantitățile de căldură degajate prin arderea C, H și S;
 Q_{H_2O} — cantitatea de căldură absorbită în timpul vaporizării apei din compoziția cărbunelui;
 Q'_{H_2O} — cantitatea de căldură absorbită în timpul vaporizării apei rezultate din H_2 combinat cu O_2 din cărbune.

$$Q_C = \frac{97\,700 \cdot x}{12 \cdot 100} = 81,4167x \text{ cal;}$$

$$Q_H = \frac{58\,700 \left(\frac{y}{100} - 1,25 \cdot 10^{-3} z \right)}{2} = 293,5y - 36,6875z \text{ cal;}$$

$$Q_S = \frac{71\,000 \cdot \frac{u}{100}}{32} = 22,1875u \text{ cal.}$$

Căldura latentă de vaporizare a apei fiind $\cong 600$ cal/g rezultă

$$Q_{H_2O} = 600 \cdot \frac{w}{100} = 6w \text{ cal;}$$

$$Q'_{H_2O} = 600 \cdot \frac{1,25 \cdot 10^{-3} z \cdot 18}{2} = 6,75z.$$

Pentru calculul lui q deducem relația:

$$q = 81,4167x + 293,5y - 43,4375z + 22,1875u - 6w.$$

30. Notăție: x — grame AgBr conț. în amestec;
 y — grame AgCl conț. în amestec.

$$\text{Scriem relația: } \frac{3}{1} = \frac{\frac{80}{188} \cdot x}{\frac{35,5}{143,5} \cdot y} \Rightarrow x = 1,7443y.$$

$$M_{\text{amestec}} = x + y = 2,7443y.$$

Mai departe se pot afla compozițiile și rapoartele cerute spre determinare.

31. Principiul sau legea travaliului maxim se enunță astfel: „orice transformare chimică conduce la acele substanțe, pentru a căror formare se degajă cea mai mare cantitate de căldură”.

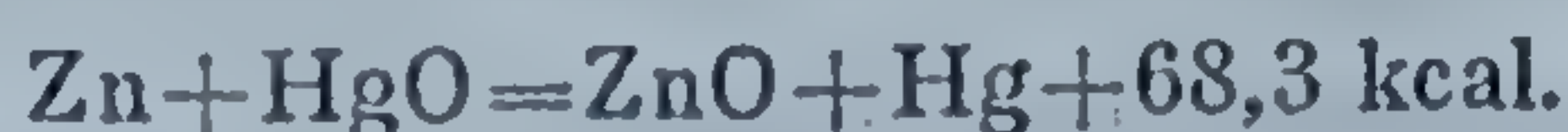
$$Q_1 = 2\Delta H_{\text{AgF}} - 2\Delta H_{\text{AgCl}} = -2 \cdot 46,7 + 2 \cdot 29 = -35,4 \text{ kcal/mol};$$

$$Q_2 = 2\Delta H_{\text{AgF}} - 2\Delta H_{\text{AgBr}} = -2 \cdot 46,7 + 2 \cdot 24 = -45,4 \text{ kcal/mol};$$

$$Q_3 = 2\Delta H_{\text{AgF}} - 2\Delta H_{\text{AgI}} = -2 \cdot 46,7 + 2 \cdot 15 = -63,4 \text{ kcal/mol}.$$

32. Pentru că N nu arde în aer, se aplică relația pentru q obținută la problema 29.

33. Scăzînd a doua ecuație termochimică din prima obținem ecuația cerută:



$$36. \text{ a) Soda cristalizată } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ conține: } \frac{48+160}{286} = 72,727\% \text{O}_2.$$

Alaunul va conține: $72,727 - 5,217 = 67,51\% \text{O}_2$.

Fie formula generală a alaunului: $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;

Masa moleculară a alaunului este: $m_1 + m_2 + 408$ iar masa O_2 din alaun este: $(4 \cdot 2 + 12) \cdot 16 = 320 \text{ g}$. Putem scrie relația:

$$\frac{67,51}{100} = \frac{320}{m_1 + m_2 + 408} \Rightarrow m_1 + m_2 = 66.$$

Cele două metale vor fi: $\text{M}^{\text{I}} = \text{K}$ și $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ iar formula alaunului va fi: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

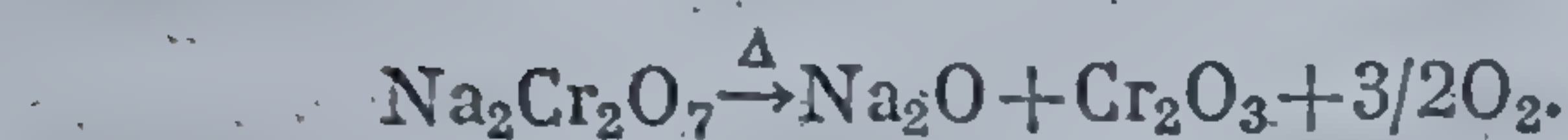
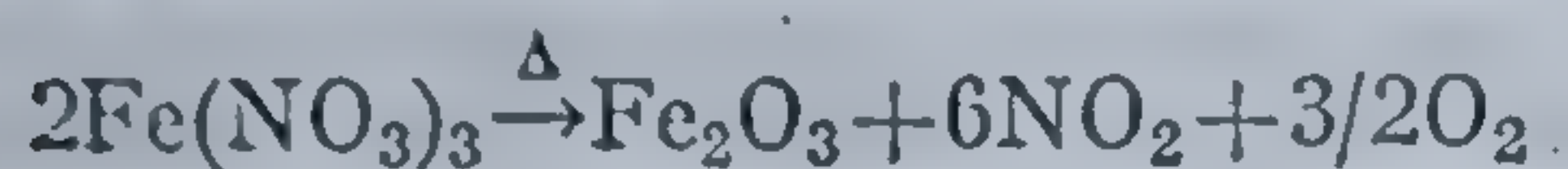
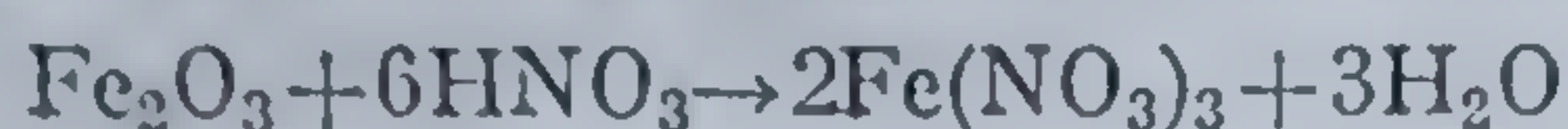
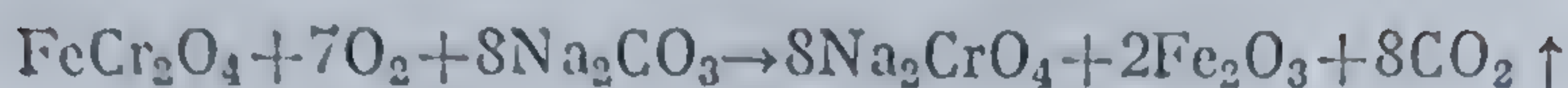
b) Notăție: x — grame alaun în amestec

$$\frac{70,363}{100} = \frac{\frac{20 \cdot 16}{474} \cdot x + 208}{286 + x} \Rightarrow x = 236 \text{ g alaun}.$$

Se poate afla compoziția amestecului.

c) În urma încălzirii, amestecul pierde apa (288 g apă).

37. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



b) Notății: a — g FeCr_2O_4 pur;

x — g imp în cromit;

y — g imp în carbon.

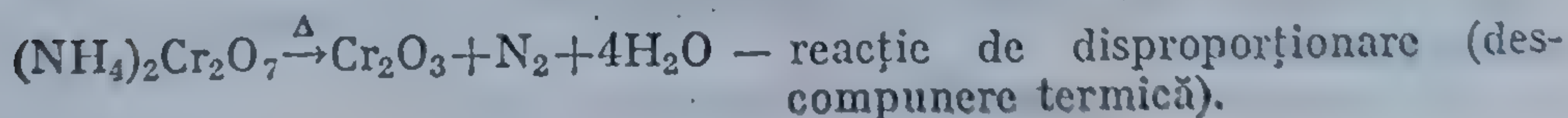
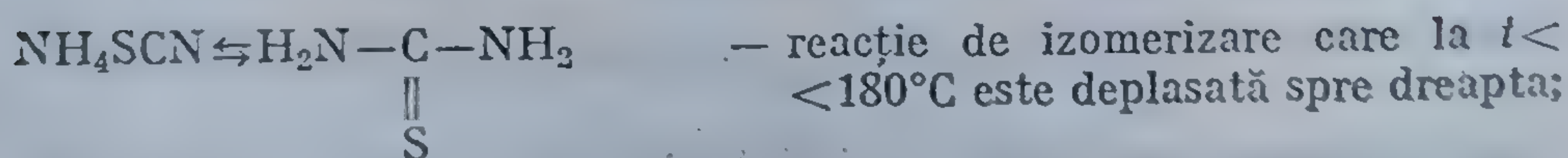
Exprimînd datele problemei în funcție de notații obținem sistemul:

$$\begin{cases} 0,25a + 0,464a + x + y = 16,608 \\ 0,464a + 2x + y = 11,508 \\ 8,07a = 177,54 \end{cases} \quad \text{soluție: } \begin{cases} x = 0,4 \\ y = 0,5 \\ a = 22. \end{cases}$$

Proba de cromit are masa: $2(22 + 0,4) = 44,8$ g.

Puritatea va fi: $(44/44,8) \cdot 100 = 98,214\%$.

38. a, b) Reacțiile sînt:



Notății: x — g NH_4SCN transformat;

y — g NH_4SCN netransformat.

$$\text{Se obține sistemul: } \begin{cases} \frac{25}{100} = \frac{x}{10,179 + x + y} \\ x + y = 5,089 \end{cases} \quad \text{soluție: } \begin{cases} x = 3,817 \\ y = 1,272 \end{cases}$$

c) Metoda este dozarea Ag^+ după Volhard.

Se transformă Ag^+ în AgSCN precipitat alb insolubil, prin titrarea cu o soluție de NH_4SCN a unei soluții ce conține Ag^+ . Drept indicator în această titrare servește azotatul feric; îndată ce s-a terminat precipitarea tiocianatului de argint, un mic exces de ioni tiocian formează tiocianat feric $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, intens colorat în roșu solubil în apă. Această reacție de culoare servește și pentru recunoașterea calitativă a ionilor ferici.

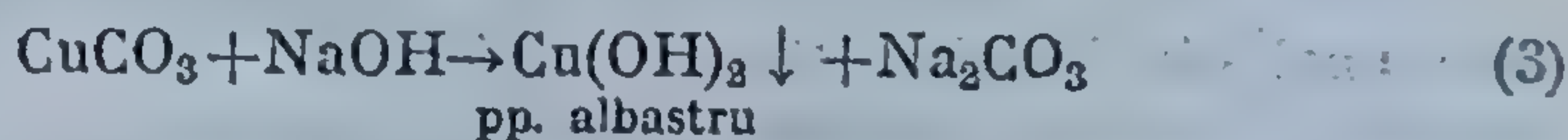
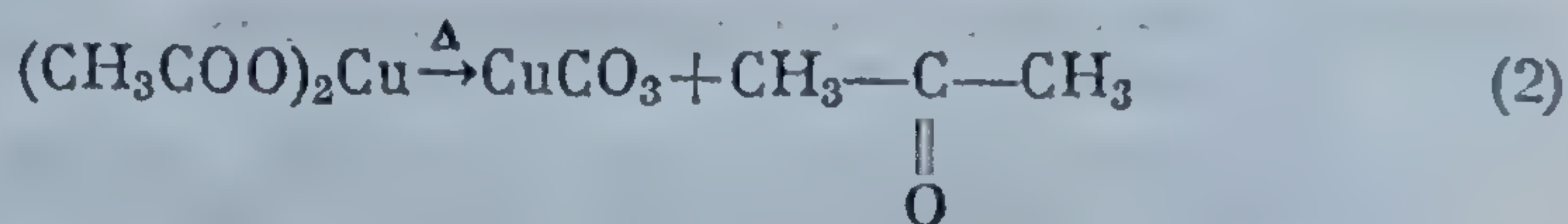
39. a) Acetatul metalului din grupa Ib este $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (anexa 2).

Pentru baza cu 57,5% Me putem scrie relația: $\frac{57,5}{100} = \frac{m}{m+17}$, unde m este masa metalului Me; $m=23$, deci $\text{Me}=\text{Na}$. Baza este NaOH .

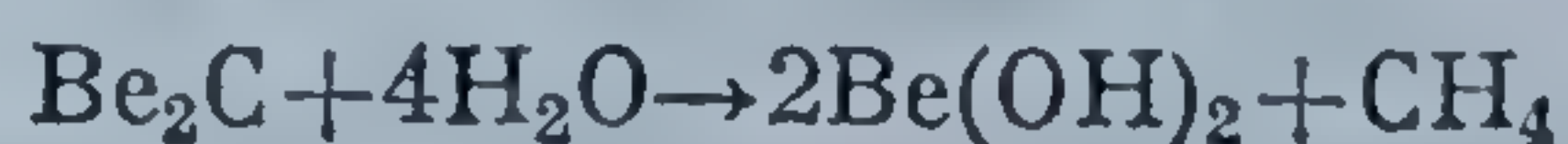
$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{1,908 \cdot 0,082 \cdot 473}{2} = \frac{50}{100} \cdot 58 + \frac{50}{100} \cdot M_{\text{gaz}} \Rightarrow M_{\text{gaz}} = 16$ (gazul fiind CH_4). El rezultă din reacția:



Reacțiile care au avut loc sînt (1), (2) și (3):



c) Carbura care prin hidroliză dă CH_4 este Be_2C :



$$40. M_{\text{pb}} = \frac{1,36}{100} \cdot 204 + \frac{25,12}{100} \cdot 206 + \frac{21,25}{100} \cdot 207 + \frac{52,57}{100} \cdot 208 = 207,855.$$

42. a) x — g Au adăugat. Putem scrie relația:

$$\frac{95}{100} = \frac{x + 0,905 \cdot 890}{x + 890} \Rightarrow x = 801 \text{ g Au.}$$

b) y — g Cd adăugat. Avem relația: $\frac{87,5}{100} = \frac{805,45 + 801}{1691 + y} \Rightarrow y = 144,943 \text{ g Cd.}$

c) 100 g aliaj 90,5 Au 95 g Au 87,5 g Au
24 carate a b c

$$a = 21,72 \text{ carate; } b = 22,8 \text{ carate; } c = 21 \text{ carate.}$$

43. Notăție: M — masa aliajului. Formăm sistemul de ecuații:

$$\begin{cases} \frac{0,93a}{100} + 0,93 = \frac{0,93M + 15,321}{M + 15,321} \\ 0,93 - \frac{0,93a}{100} = \frac{0,93M}{M + 1,01} \end{cases} \Rightarrow \begin{matrix} M = 100,775 \text{ g} \\ a = 1. \end{matrix}$$

44. a) Temperatura de disociere normală se înregistrează când presiunea parțială a gazului este 1.

$$K_p = p_{O_2}^{1/2} \Rightarrow K_p = 1.$$

$$8,5 - \frac{6400,5}{T} = 0 \Rightarrow T = 753^\circ K = 480^\circ C.$$

$$b) \log p_{O_2}^{1/2} = 8,5 - \frac{6400,5}{500 + 273} \Rightarrow p_{O_2} = 2,7533 \text{ atm.}$$

45. a) Formula unuia din bicarbonați este: $Me(HCO_3)_x$ și masa moleculară este: $m + 61x$. Putem scrie relația:

$$\frac{65,753}{100} = \frac{48x}{m + 61x} \Rightarrow m = 12x; \text{ pt. } x = 2; m = 24; Me = Mg.$$

Deci unul din bicarbonați este $Mg(HCO_3)_2$.

Considerăm formula celui alt bicarbonat: $A(HCO_3)_b$.

Amestecul conține: x moli $Mg(HCO_3)_2$ și y moli $A(HCO_3)_b$ unde $x = 2y$.

Putem scrie relația: $\frac{63,83}{100} = \frac{96x + 48by}{146x + y(a + 61b)} \Rightarrow a = 8,7984 + 14,2b$; iar pt. $b = 1$ $a = 23$; A este Na .

Formula celui de al doilea bicarbonat este deci $NaHCO_3$.

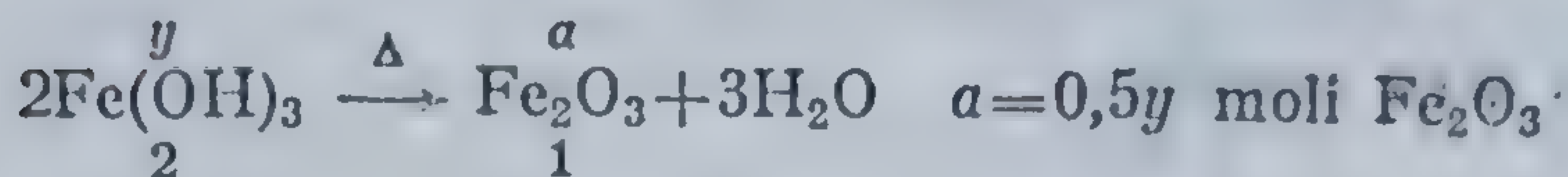
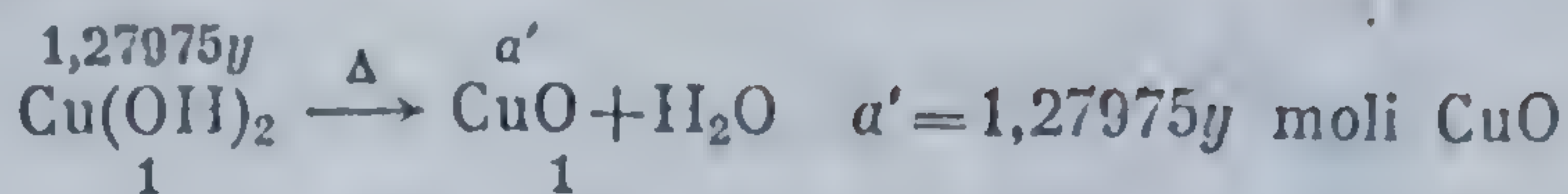
Ecuațiile reacțiilor sînt:



46. Amestecul de oxizi conține: x moli $Cu(OH)_2$ și y moli $Fe(OH)_3$. Avem relația:

$$\frac{98x}{107y} = 3 \frac{1}{2} \cdot \frac{y}{x} \Rightarrow x = 1,27975y.$$

Ecuatiile reactiilor sint:



$$\% \text{ moli CuO} = [1,27975y / (0,5y + 1,27975y)] \cdot 100 = 71,906 \%$$

$$\% \text{ moli Fe}_2\text{O}_3 = [0,5 / (0,5y + 1,27975y)] \cdot 100 = 28,094 \%$$

48. Modul I.

Amestecul conține: x moli $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

y moli $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{50 - 129x - 183y}{219} \text{ moli } \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}.$$

Putem scrie relația:

$$\frac{115}{215} = \frac{111(x + y + 0,228 - 0,589x - 0,8356y)}{50} \Leftrightarrow y = 0,0787 - 2,5x$$

$$x + 0,0787 - 2,5x + 0,228 - 0,589x - 0,06576 + 2,089x = 0,2409 \text{ moli.}$$

Modul II.

$$\frac{\frac{53,488}{100} \cdot 50}{111} = 0,2409 \text{ moli.}$$

Concentrația soluției saturate la 40°C este:

$$\% \text{ greut. CaCl}_2 = \frac{115}{215} \cdot 100 = 53,488 \%$$

$$\% \text{ moli CaCl}_2 = \frac{1,036}{6,5916} \cdot 100 = 15,718 \%$$

49. Notatii: x — apa de cristalizare din probă

y — apa hidroscopică din probă

z — alți componenți din probă.

Înainte de încălzire 100 g probă conțin:

17,8 g Cu

x g apă de cristalizare

z g alți componenți

y g apă hidroscopică.

După încălzire din 100 g probă vor rezulta:

$$\begin{array}{r} 17,8 \text{ g Cu} \\ z \text{ g alți componenți} \\ 0,8x \text{ g apă de cristalizare} \\ \hline \text{Total } g = 17,8 + 0,8x + z \end{array}$$

Putem scrie relațiile:

$$\begin{cases} 100 = 17,8 + x + y + z \\ \frac{18,976}{100} = \frac{17,8}{17,8 + 0,8x + z} \\ 22,879/100 = 17,8/(z + 17,8). \end{cases}$$

Sistemul are ca soluție: $x=20$; $y=2,2$; $z=60$.

2.2. SUBSTANȚE GAZOASE

2.2.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Într-o incintă închisă cu volumul de $0,2 \text{ m}^3$ se introduce un gaz care conține în procente masice: 25% CO_2 , 20% N_2 restul metan. Se cere: a) să se calculeze densitatea acestui gaz la temperatura de 27°C și presiunea de 6 atm prin două metode diferite; b) care va fi presiunea în incintă după combustia cu aer (20% vol. O_2) în exces de 2%, dacă temperatura ajunge la 800°C ?

Determinați densitatea amestecului gazos rezultat.

R: a) 5,17 g/l; b) 180,77 atm; 57,313 g/l.

2. Aflați compoziția (% vol. și % greut.) unui amestec echimolar/echimasic de aer și amoniac. (Aerul conține în procente gravimetrice: 23,4% O_2 și 76,6% N_2).

R: amestec echimolar: % greut: 14,723% O_2 ; 48,195% N_2 ; 37,082% NH_3 ; % vol.: 10,546% O_2 ; 39,454% N_2 ; 50% NH_3 ; amestec echimasic: % greut. 11,7% O_2 ; 38,3% N_2 ; 50% NH_3 ; % vol. 7,821% O_2 ; 29,26% N_2 ; 62,919% NH_3 .

3. Se amestecă CO_2 de puritate 98% (vol.) cu CO_2 de puritate 20% (vol.), raportul cantităților de CO_2 din cele două gaze fiind egal cu unitatea. Determinați raportul volumic în care se amestecă cele două gaze și puritatea gazului final.

R: 0,20408; 33,22%.

4. Care este masa, volumul și compoziția (% vol. și % greutate) gazului obținut prin amestecarea a 200 kg amestec A [70% (vol.) CO_2 , 7,219% (greut.) NH_3 ; 6% (vol.) O_2 restul % (vol.) N_2] cu 50 m^3 amestec

B [14% (greut.) CH_4 ; 15% (greut.) N_2 ; 48,025% (vol.) CO_2 restul % (greut.) C_3H_6] și care este raportul masic și volumic A : B.

R: 273,625 kg; 168,904 m^3 ; % vol.: 63,496% CO_2 ; 11,264% NH_3 ; 4,224% O_2 ; 5,632% N_2 ; 1,6098% C_3H_6 ; 8,5426% CH_4 ; 5,2311% CO ; % greut.: 76,988% CO_2 ; 5,276% NH_3 ; 3,725% O_2 ; 4,345% N_2 ; 1,863% C_3H_6 ; 3,767% CH_4 ; 4,0361% CO ; A/B (masic)=2,7165 : 1; A/B (vol.)=2,378 : 1.

5. Care este compoziția procentuală în greutate a amestecului echimolar al primilor n alcani. Particularizare: $n=3$.

R: % $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} = \frac{14n+2}{n(7n+9)} \cdot 100$; 17,778% CH_4 ; 33,333% C_2H_6 ; 48,889% C_3H_8 .

6. Exprimați în procente de masă concentrația SO_2 din gazele obținute de la prăjirea piritei, cu compoziția (% vol.): 75% SO_2 ; 5% O_2 ; 5% CO ; 2% CO_2 restul N_2 , cunoscând că gazele sînt saturate cu vapori de apă la 125°C ($p_s=2,357$ ata), presiunea lor fiind 30 ata.

R: 84,133% SO_2 .

7. Demonstrați că M m^3 aer (20% vol. O_2 și 80% vol. N_2) conțin M kg N_2 .

8. Cloratii intră în compoziția explozibililor ziși „clorați”, drept „comburanți”, „combustibilul” fiind o materie organică. În cazul cloratului de amoniu, comburantul este O iar combustibilul, H. Se cere: a) scrieți ecuația reacției ce demonstrează afirmațiile de mai sus; b) calculați volumul gazelor obținute la 5 atm și 780°C, gaze ce conțin 15 g oxigen. Din ce masă de clorat de amoniu provin?

R: a) $2\text{NH}_4\text{ClO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$; b) 56,6988 l; 95,1563 g NH_4ClO_3 .

9. Pentru obținerea industrială a compușilor halogenați, se folosesc adesea reacțiile dintre alchine și acizi halogenați. În acest scop se introduce într-un reactor închis un amestec gazos echimolar alchină — acid halogenat la 0°C presiunea devenind 2,8334 atm. După reacție se obțin 5,294 moli amestec de compuși gazoși cu densitatea față de componentul cel mai greu 0,747. Știind că randamentele de transformare ale alchinei și acidului sînt 60% respectiv 94,118%, și că presiunea în reactor după reacție, la 0°C, este 1,5 atm toți produșii de reacție fiind considerați gaze în condițiile problemei, să se afle substanțele necunoscute și compoziția (% moli și % greut.) amestecului gazos final.

R: C_3H_4 , HBr ; % moli: 5,553% HBr ; 37,779% C_3H_4 ; 24,443% $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$; 32,225% $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$; % greut: 3,936% HBr ; 13,223% C_3H_4 ; 25,88% $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$; 56,961% $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$.

10. a) Scrieți formula hidrocarburii gazoase la 80°C și 1 atm, ce are densitatea 2,6947 g/l; b) Această hidrocarbură este folosită ca solvent în sintezele organice. Cum poate fi îndepărtat solventul din amestecul produs de sinteză — solvent, dacă amestecul nu poate fi separat prin distilare?

R: C_6H_6 , prin antrenare cu vapori.

11. 10 g gaz triatomic la 2 atm și 78°C are volumul specific $0,3 \text{ m}^3/\text{kg}$. Determinați formula chimică a gazului și densitatea acestuia în condițiile de mai sus, folosind în calcule doar o singură dată ecuația de stare a gazelor ideale.

R: O_3 ; 3, (3) g/l.

12. Două vase de volume $V_1 = V_2 = V$ conțin gaze în condițiile: $p_1 = 5 \text{ atm}$ și $T_1 = 40^{\circ}\text{C}$ respectiv $p_2 = 8 \text{ atm}$. Dacă cele două vase se pun în comunicare cu ajutorul unui tub (de volum neglijabil) se obține un gaz omogen la presiunea p și temperatura 273°C , iar dacă ambele gaze se trec într-un vas de volum V , presiunea și temperatura vor fi p și T . Determinați valorile numerice notate cu literele: T_2 , p și T .

R: $T_2 = 228^{\circ}\text{C}$; $p = 4,361 \text{ atm}$; $T = 0^{\circ}\text{C}$.

13. Volume egale de alchină asimetrică — conținută în gazele recuperate în procent de $b\%$ vol. — și hidracid reacționează conform regulii lui Marcovnikov dând a g compus lichid în condițiile problemei. În timpul reacției conținutul în alchină al gazelor recuperate a scăzut cu 50% . Dacă hidracidul nereacționat s-ar regăsi în gazele recuperate finale, conținutul acestora în alchină ar fi 8% (vol.) și în hidracid $a\%$ (vol.). Știind că alchina are un număr minim de atomi de carbon în moleculă și că numărul de moli de hidracid reacționați este: $a/(ab-7)$ se cere: a) să se identifice alchina, hidracidul și să se calculeze parametrii a și b ; b) care a fost volumul gazelor recuperate folosite în sinteză?

R: a) C_3H_4 , HBr ; $a=8$, $b=16$; b) $0,826 \text{ l}$.

14. V_1 litri amestec stoichiometric de CO_2 și NH_3 , la 150°C și 50 atm, se folosește pentru sinteza ureei. Prin răcirea amestecului ($t=20^{\circ}\text{C}$; $p=1 \text{ atm}$) se ajunge la volumul V_2 care este mai mare cu $a \text{ l}$ decât V_1 (se consideră că gazele nu reacționează). Dacă sinteza ureei a avut loc, atunci gazul rămas, adus la $t=20^{\circ}\text{C}$ și $p=1 \text{ atm}$, are volumul de $0,1 a \text{ l}$. Se cere: a) care este randamentul sintezei; b) după separarea ureei din amestecul de reacție (la 20°C și $p=1 \text{ atm}$) prin cristalizare, gazele vor avea aceeași compoziție ca mai înainte? Care este compoziția (% vol. și % greut.) acestora? c) concentrația soluției obținute, considerând că a fost recuperată prin cristalizare doar 70% din ureea sintetizată (concentrația se va exprima în procente molare și de greutate).

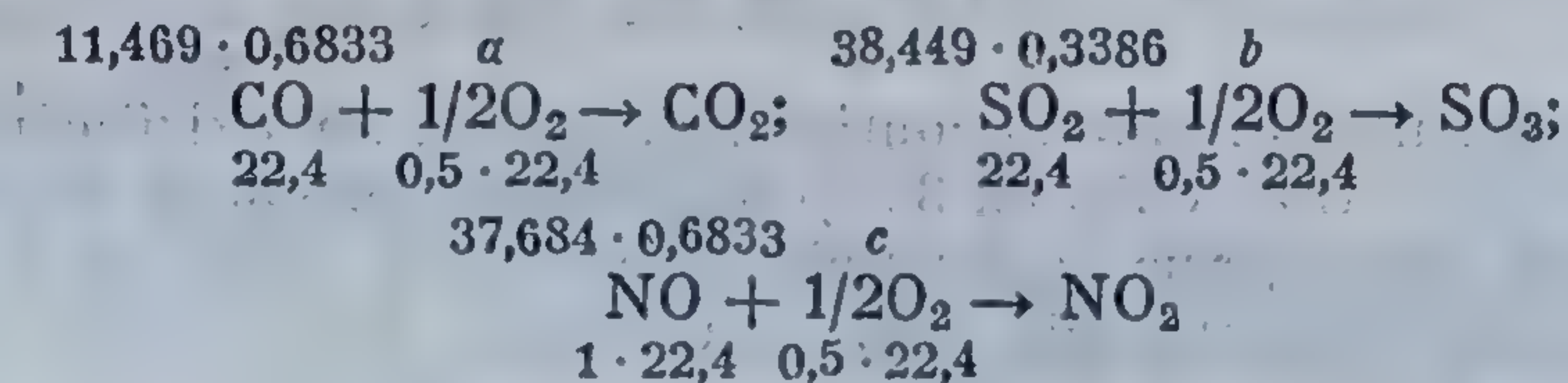
R: a) 90,289%; b) da; % vol.: 33,333% CO₂; 66,667% NH₃; % greut.: 56,41% CO₂; 43,59% NH₃; c) % moli: 23,077% uree; 76,923% H₂O; % greut.: 50% uree, 50% apă.

15. Se face oxidarea (cu aer 20% vol. O₂) unui gaz ce conține în % greut.: 7,23% CO; 11,901% CO₂; 55,4% SO₂; 25,452% NO și restul H₂. Știind că se transformă numai 68,33% din fiecare monoxid și 33,86% din dioxid, substanța elementară fiind inertă iar aerul introdus se ia în exces de 7% față de aerul necesar în combustia ideală, se cere să se determine compozițiile procentuale masice și volumice ale următoarelor amestecuri gazoase: a) inițial; b) după amestecarea cu aer dar înaintea reacției; c) după reacție; d) după trecerea printr-o soluție alcalină apoasă — amenajându-se și condiții de reacție speciale dacă este cazul.

Rezolvare

a) Gazul inițial conține în % greutate: 7,23% CO; 11,901% CO₂; 55,4% SO₂; 25,452% NO; 0,017% H₂. El va conține deci în % vol.: 11,469% CO; 12,015% CO₂; 38,449% SO₂; 37,684% NO; 0,3823% H₂.

b) Trebuie să aflăm volumul de aer necesar pentru combustia gazului inițial. Scriem ecuațiile reacțiilor de ardere:



$a=3,9184$ l O₂; $b=6,5094$ l O₂; $c=12,8747$ l O₂ iar: litri O₂ consumat = 23,3025 l O₂; litri O₂ necesar: $(11,469 + 38,449 + 37,684)/2 = 43,801$ l O₂; litri O₂ introdus = $x = 107 \cdot 43,801/100 = 46,867$ l O₂; litri aer introdus pentru combustie = $46,86707 \cdot 5 = 234,3354$ l aer. După amestecare: gaz inițial + aer, vom avea volumul: 334,3354 l. Compoziția % vol.: 3,43% CO; 3,594% CO₂; 11,5% SO₂; 11,271% NO; 0,1143% H₂; 14,018% O₂; 56,072% N₂. Acesta are $\bar{M}=33,4712$ și compoziția % greut.: 2,8693% CO; 4,7247% CO₂; 21,989% SO₂; 10,102% NO; $6,8298 \cdot 10^{-3}\%$ H₂; 13,4019% O₂; 46,906% N₂.

c) După reacție volumul gazului va fi: 311,0318 l și compoziția % vol. a acestuia va fi: 6,3826% CO₂; 1,1678% CO; 8,1761% SO₂; 4,1857% SO₃; 3,837% NO; 8,2787% NO₂; 0,1229% H₂; 60,273% N₂; 7,5762% O₂; $\bar{M}=35,979$.

Compoziția % greutate: 7,8054% CO₂; 0,9086% CO; 14,5437% SO₂; 9,3071% SO₃; 3,1994% NO; 10,5845% NO₂; $6,832 \cdot 10^{-3}\%$ H₂; 46,9062% N₂; 6,7384% CO.

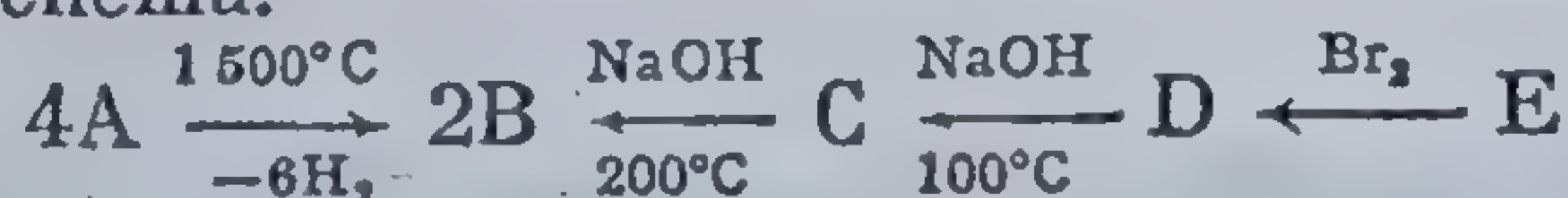
d) Soluția alcalină apoasă va absorbi: CO₂, CO, SO₂, SO₃, NO₂ și NO.

Compoziția % vol. a amestecului rămas va fi: 0,0127% H₂; 87,4277% N₂; 12,5596% O₂; $\bar{M}=28,499$. Compoziția % greut. va fi: $8,9126 \cdot 10^{-4}\%$ H₂; 85,8939% N₂; 14,1020% O₂.

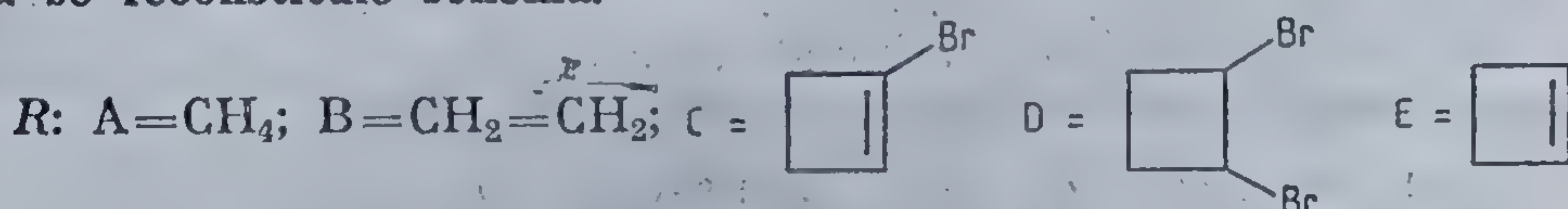
16. Un amestec gazos binar are compoziția procentuală molară egală cu compoziția procentuală masică. Să se afle care sînt gazele componente ale acestui amestec în fiecare din cazurile: a) cînd $\bar{M}_{am}=44$; b) cînd densitatea aparentă față de aer la 27°C este 0,97 (2); aerul conține 20% O₂ și 80% N₂ în volume: c) cînd densitatea la 50 mm Hg și 135°C este 0,0786 kg/m³. Se consideră în toate cele trei cazuri că gazele se găsesc în volume egale în amestecul binar.

R: a) CO₂, C₃H₈; b) N₂, C₂H₄; c) CH₃-C≡CH; CH₂=C=CH₂.

17. Se dă schema:

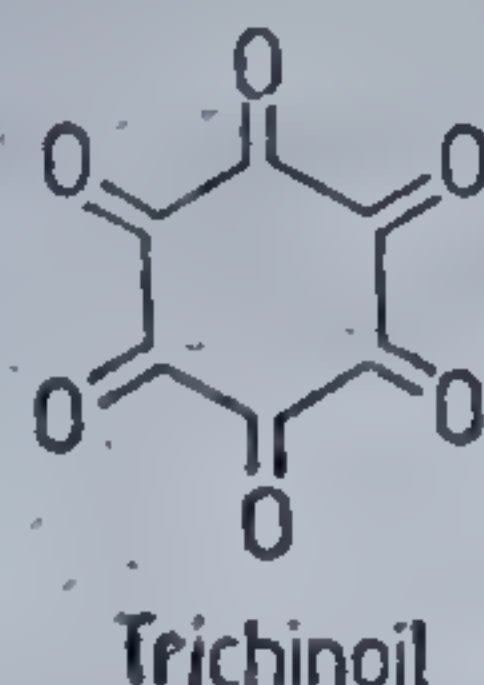
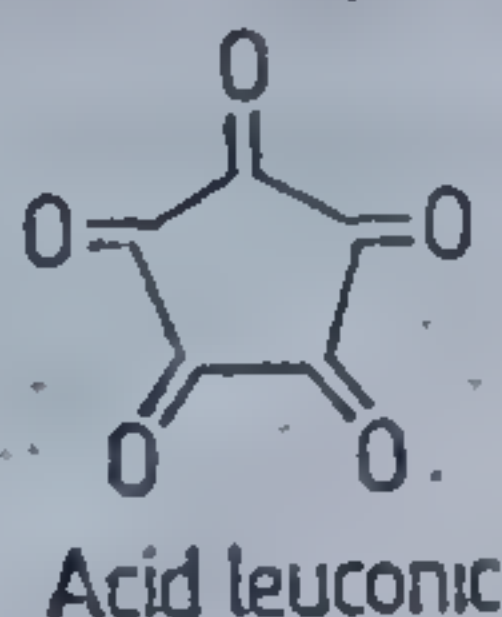


Știind că A și E sînt hidrocarburi, să se identifice substanțele A—E și să se reconstituie schema.



18. Seria oxizilor carbonului conține pe lîngă cei doi oxizi principali arhicunoscuți: CO și CO₂, oxizi cu 3,5 și 6 atomi de carbon în moleculă, Scrieți formulele structurale și denumiți acești oxizi, știind că primul termen este anhidrida unui acid organic. Care este acest acid?

R: O=C=C=C=O
suboxid de carbon



CH₂(COOH)₂
Acid malonic

19. Cu cît % scade prin răcire volumul gazelor de ardere obținute la aprinderea unui amestec stoichiometric de aer și cicloalcan. Ce altă serie de hidrocarburi dă în condiții identice aceeași scădere de volum?

R: 12,5%, seria alchenelor.

20. Să se afle conversia metanului și randamentul în alchină în cazul cînd compoziția procentuală masică a amestecului gazos final obținut la descompunere este: a) 10% CH₄; 26% alchină, restul H₂; b) 40% CH₄; 40% alchină, restul H₂; c) 90% CH₄ și restul H₂.

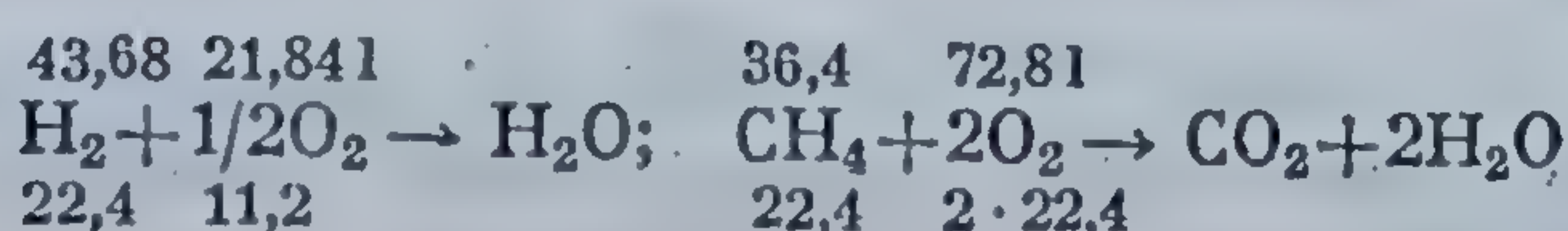
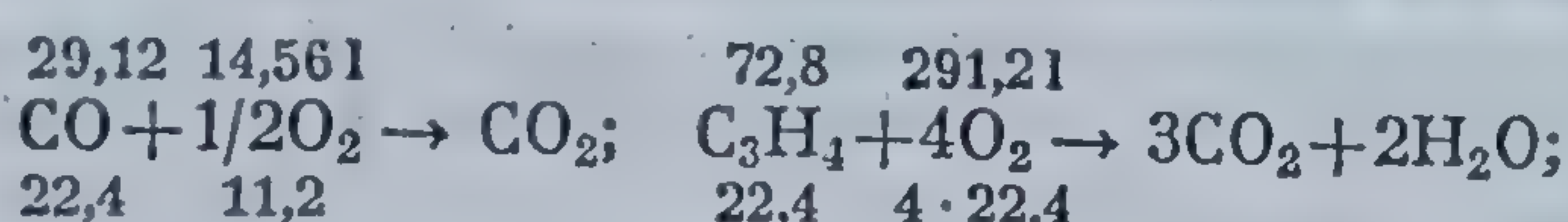
R: a) $x=96,35\%$; $\eta=11,679\%$; b) $x=69,768\%$; $\eta=37,209\%$; c) $x=30,769\%$; $\eta=0\%$.

21. Care este masa și volumul aerului ozonizat cu 10% ozon, necesar pentru combustia completă a 182 l amestec gazos (în c.n.) ce conține: 16% CO; 24% H₂; 40% C₃H₄ restul metan.

Faceți calculele pentru următoarele cazuri: a) toate procente date în problemă sînt volumice; b) procentul de ozon este volumic, iar celelalte procente sînt masice; c) procentul de ozon este masic, iar celelalte procente sînt volumice. (Se consideră că aerul normal conține: 20% vol. O₂ și 80% vol. N₂).

Rezolvare

a) Cei 182 l amestec vor conține: $(16/100) \cdot 182 = 29,12$ l CO; 43,68 l H₂; 72,8 l C₃H₄; 36,4 l CH₄. Ecuatiile reacțiilor de combustie sînt:



l O₂ necesar = 400,4 l

$10 \cdot 2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ a = 15 l O₂; $0,2 \cdot 90 + 15 = 33$ l O₂ conținuți în 100 l aer ozonizat

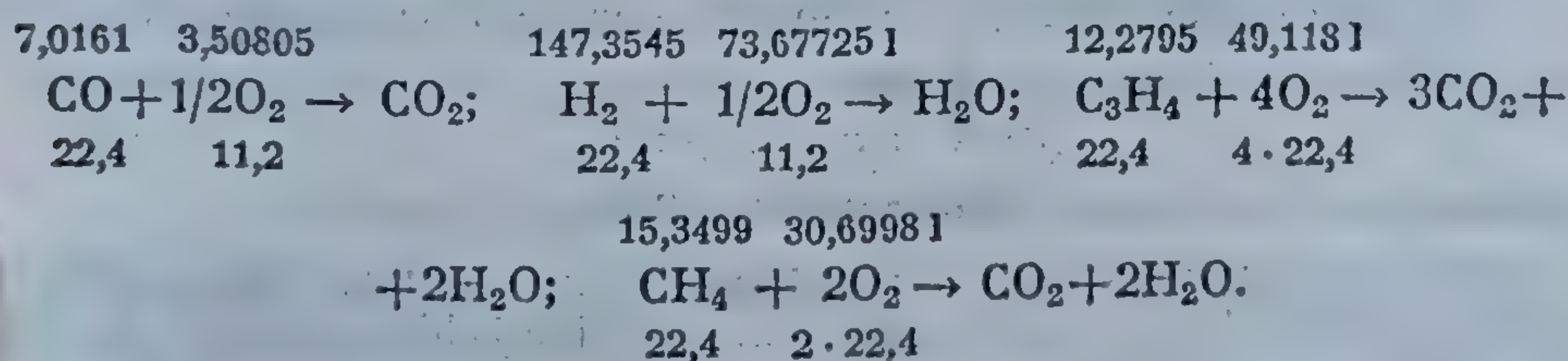
litri aer ozonizat = 1 213,333 l.

Compoziția % vol. a aerului ozonizat: 18% O₂ și 72% N₂ iar $\bar{M} = 30,72$, $\bar{\rho}_{\text{aer ozonizat}} = 30,72/22,4 = 1,37143$ g/l. Deci masa aerului ozonizat va fi: $1\,213,333 \cdot 1,37143 = 1\,664,0017$ g $\approx 1,664$ kg.

b) Compoziția procentuală volumică a gazului este: 3,855% CO; 80,964% H₂; 6,747% C₃H₄; 8,434% CH₄.

Cei 182 l gaz vor conține: 7,0161 l CO; 147,3545 l H₂; 12,2795 l C₃H₄; 15,3499 l CH₄.

Ecuatiile reacțiilor de ardere sînt:



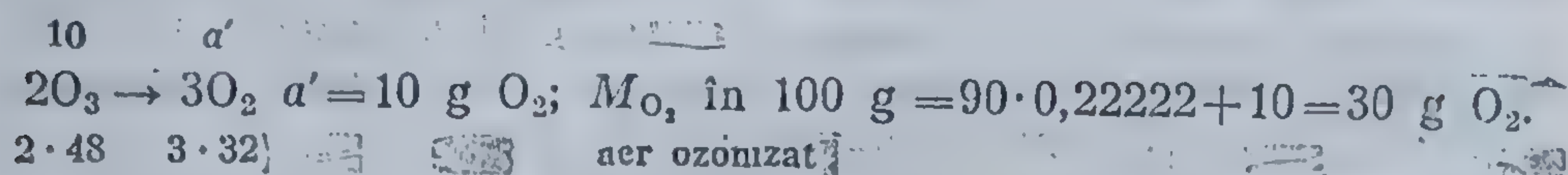
Total litri O₂ necesar = 157,0031 l.

Litri aer ozonizat = 475,767 l.

Masa aerului ozonizat = $475,767 \cdot 1,37143 = 652,48114$ g.

c) $\bar{M}_{\text{aer}} = 0,20 \cdot 32 + 0,80 \cdot 28 = 28,8$.

Compoziția procentuală în greutate a aerului este: 22,222% O_2 și 77,778% N_2



Conform ecuațiilor reacțiilor de ardere de la pct. a) pentru combustie avem nevoie de 400,4 l $O_2 \Leftrightarrow (400,4/22,4) \cdot 32 = 572 \text{ g } O_2$

$$M_{\text{aer ozonizat}} = 100 \cdot 572/30 = 1906,667 \text{ g aer.}$$

Compoziția procentuală în greutate a aerului ozonizat va fi: 20% O_2 ; 10% O_3 ; 70% N_2 iar cea procentuală volumică: 6,249% O_3 ; 18,75% O_2 și 75% N_2 .

$$\bar{M} = 30; \quad \bar{\rho}_{\text{aer ozonizat}} = 30/22,4 = 1,3393 \text{ g/l.}$$

$$\text{Volumul aerului ozonizat necesar pentru combustie} = 1906,667/1,3393 = 1423,6293 \text{ l.}$$

22. Frația molară a unui gaz într-un amestec binar este 0,4 iar fracția lui masică în același amestec este 0,512. Știind că amestecul conține doi oxizi ai aceluiași element să se afle: a) formulele celor doi oxizi; b) masa moleculară medie a amestecului și densitatea relativă a acestuia față de componentul cel mai greu.

R: a) CO, CO_2 ; b) $\bar{M} = 34,4 \text{ g/mol}$; $d_{CO_2} = 0,782$.

23. Cum se numește clasa compușilor monooxigenați cu masa molară egală cu a alchenelor C_nH_{2n} cu un atom de carbon mai mult în moleculă? Care este formula generală a acestor compuși și în ce interval este definit n în acest caz?

Rezolvare

Formulele generale ale compușilor sînt: C_nH_{2n} și $C_{n-1}H_xO$

$$14n = 12n - 12 + x + 16 \Leftrightarrow x = 2n - 4.$$

Formula generală a compușilor monooxigenați va fi: $C_{n-1}H_{2(n-2)}O$.

Pentru a defini intervalul căruia îi aparține n constituim sistemul:

$$\begin{cases} n-2 > 0 \\ n \in \mathbb{N} \Rightarrow n \in [3, +\infty). \end{cases}$$

Compușii monooxigenați sînt cetenele: C_2H_2O, C_3H_4O etc.

24. Un volum (c.n.) de substanță X se supune descompunerii termice rezultînd un amestec gazos care conține 3 hidrocarburi: X_1, X_2, X_3 , presiunea în reactor ajungînd la 1,7 atm. Se cere: a) care sînt formulele substanțelor: X, X_1, X_2, X_3 și să se scrie ecuațiile reacțiilor; b) care este procentul de substanță X descompus și la ce presiune se va ajunge în final?

R: a) $X = C_3H_8; X_1 = CH_4; X_2 = C_2H_4; X_3 = C_3H_6$; b) 70%; 2 atm.

25. 12 l amestec de CH_4 și o hidrocarbură B, se găsesc la 15°C și 1,9365 atm într-un recipient închis. După reacția $\text{B} \xrightarrow[\text{-CH}_4]{\Delta} \text{A}$ presiunea în recipient crește la 2,889 atm, gazele conținând 56,354% greut. A. Se cere: a) care sînt fracțiile molare ale componentilor în amestecul inițial și final; b) identificați A și B și specificați tipul reacției care se desfășoară.

R: a) $x_{\text{CH}_4}=0,508$; $x_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0,492$; $x'_{\text{CH}_4}=0,67$; $x'_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,33$; b) $\text{A}=\text{C}_3\text{H}_8$; $\text{B}=\text{C}_4\text{H}_{10}$; cracarea butanului.

26. Se obține metil cetenă prin piroliza acidului propionic:



Se efectuează determinări ale constantei de viteză la diferite temperaturi, rezultatele fiind înscrise în tabelul 2.1. Să se calculeze energia de activare și factorul de frecvență pentru reacția de piroliză.

Tabelul 2.1. Valori experimentale ale constantei de viteză k determinate pentru diferite temperaturi, la care are loc reacție de piroliză a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

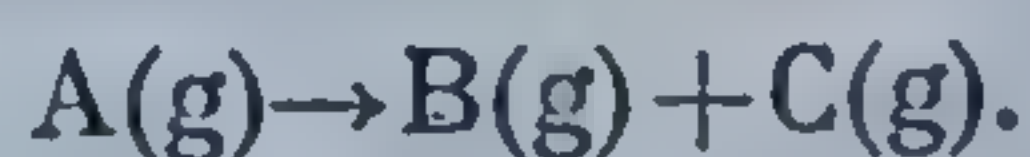
$t, ^\circ\text{C}$	800	850	900	950
$k \cdot 10^{-2}, \text{h}^{-1}$	1,087	4,537	16,76	55,637

R: $k_0=9,362 \cdot 10^{11} \text{h}^{-6}$; $E=68858,373 \text{ cal/mol}$.

27. O incintă închisă conține eter metilic la temperatura de 100°C și presiunea p . Se cere: a) cu cît % se modifică presiunea în incintă la un coeficient α de descompunere a eterului, temperatura de lucru fiind 1000°C . Particularizare: $\alpha=0,95$; b) în ce interval este cuprinsă această variație procentuală de presiune?

R: a) $(241,3+682,6\alpha)\%$; 889,77%; b) $\Delta \in (241,3\%; 923,9\%)$.

28. O reacție care se desfășoară după o cinetică de ordinul I este de forma:



Care este conversia la 70 min după începerea reacției, dacă după 20 min conversia a fost 0,3.

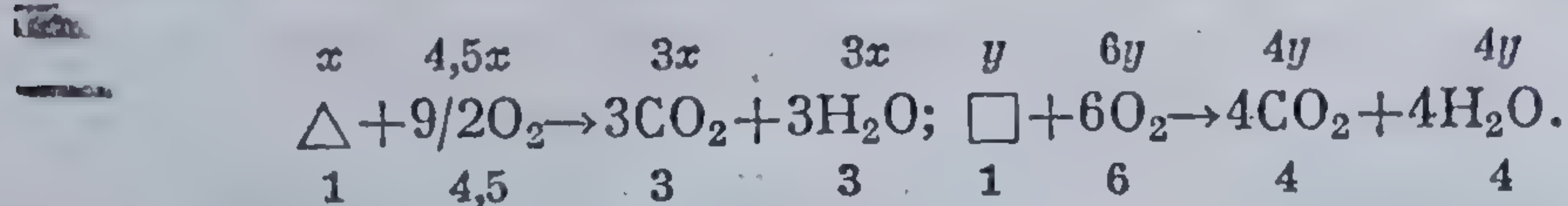
R: 0,713.

29. Amestecul format din cicloalcanii gazoși fără catenă laterală, cu $\rho=2,232 \text{ g/l}$ se arde cu aer (20% vol O_2) obținându-se 62,5 moli gaze de ardere (în c.n.). Se cere: a) volumul și compoziția (% vol. și

% greut.) amestecului gazos de cicloalcani; b) compoziția (% vol și % greut.) și densitatea relativă față de propină a gazelor de ardere înainte și după răcire.

Rezolvare

a) Cei doi cicloalcani gazoși în c.n. sînt: ciclopropanul \triangle și ciclobutanul \square . Ecuațiile reacțiilor de combustie sînt:



Exprimăm numărul de moli de gaze de ardere: $4(4,5x + 6y) + 3x + 4y = 62,5 \Rightarrow x + 1,333y = 2,976$ (1).

Densitatea amestecului gazos se calculează cu expresia:

$$\frac{\frac{x}{x+y} \cdot 42 + \left(1 - \frac{x}{x+y}\right) \cdot 56}{22,4} = 2,232 \Rightarrow x = 0,75y \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se formează un sistem care are ca soluție

$$x = 1,0714 \text{ moli ciclopropan;}$$

$$y = 1,4285 \text{ moli ciclobutan.}$$

Volumul amestecului gazos va fi deci: $(1,4285 + 1,0714) \cdot 22,4 = 56$ l.

Compoziția procentuală volumică a amestecului gazos de cicloalcani va fi: 57,142% ciclobutan; 42,858% ciclopropan.

Masa amestecului va fi 125 g.

Compoziția procentuală în greutate va fi: 36% ciclopropan și 64% ciclobutan.

b) Amestecul gazos obținut după ardere și răcire conține: 53,5692 moli N_2 și 8,928 moli CO_2 . El va conține în % volume: 85,715% N_2 ; 14,285% CO_2 și în % greutate: 79,245% N_2 ; 20,755% CO_2 . $\bar{M}_{am} = 30,2856$; $d_{am} = 30,2856/40 = 0,7571$.

Înainte de răcire, amestecul gazos obținut la combustie conținea: 53,5692 moli $N_2 + 8,9282$ moli $CO_2 + 8,9282$ moli $H_2O = 71,4256$ moli.

Compoziția procentuală în volume va fi: 75% CO_2 ; 12,5% N_2 ; 12,5% H_2O ; $m_{am} = 2053,486$ g.

Compoziția procentuală în greutate va fi: 73,043% N_2 ; 19,130% CO_2 ; 7,826% H_2O ; $\bar{M}_{am} = 38,75$; $d_{am} = 38,75/40 = 0,9687$.

30. Un amestec gazos (c.n.) conține două substanțe organice din serii diferite. Prima dă prin ardere cu 616 g dioxid și 270 g apă mai mult decît a doua. Știind că raportul dintre numărul de atomi din molecula primeia și a celei de a doua substanțe este 3/1, ele conținînd doar două specii de atomi în moleculă, să se afle: masa, volumul și compo-

ziția (% moli și % greut.) amestecului gazos inițial precum și formulele substanțelor componente.

R: C_2H_2 , C_4H_8 ; 250 g; 112 l; % moli: 20% C_2H_2 ; 80% C_4H_8 % greut. 10,4% C_2H_2 ; 89,6% C_4H_8 .

31. A moli amestec ternar echimasic, ce s-a obținut prin dimerizarea butadienei în condiții speciale (astfel încât echilibrul să fie complet deplasat spre dreapta) conține a% (greut.) C. Se cere: a) să se scrie ecuația reacției indicându-se denumirea ei și compusul intermediar ce intervine; b) ce valoare are parametrul α și care este masa butadienei din care provine amestecul ternar; c) să se denumească componenții amestecului ternar.

R: a) sinteză dien nesincronă; b) $\alpha=88,889$; 9,6 kg; c) 1,2 divinilciclobutan; 4 vinilciclohexenă 1; 1,5 ciclooctadienă.

32. Se reduce cu hidrogen „activ” (cu 15% H.) 100 m³ amestec echimasic gazos de alchenă și alchină cu același număr de atomi de hidrogen în moleculă, amestec ce are $\bar{M} < 40$. Determinați formulele alchenei și alchinei și calculați masa și volumul hidrogenului „activ” folosit în reducere și compoziția procentuală masică a amestecului final (de alcani) în cazul când procentul de H. din hidrogenul „activ” este: a) molar; b) masic.

Notă: se consideră că 1 mol H. ocupă în c.n 22,4 l.

R: C_3H_4 ; C_2H_4 ; a) 12,605 kg; 152,623 m³; b) 12,605 kg; 162,365 m³; % moli: 41,176% C_3H_8 ; 58,824% C_2H_6 ; % greut.: 50,657% C_3H_8 ; 49,343% C_2H_6 .

33. Amestecul echimolar al primelor n cetene gazoase (la 21°C) vine în contact cu oxigenul. Gazul obținut, după trecerea prin apă de var de concentrație 2 vali/l, dă reacția Claisen cu substanța Ar-X ce conține 39,6225 n %C, obținându-se 25 g amestec de două substanțe monooxigenate B și C. Se cere: a) valoarea lui n și compoziția (% greutate) amestecului de cetene; b) care a fost masa și volumul acestui amestec; c) care a fost volumul de apă de var necesar în reacție, dacă randamentul în $Ca(OH)_2$ este 75%?

R: a) $n=2$; 42,857% C_2H_2O ; 57,143% C_3H_4O ; b) 9,8 g; 4,8216 l; c) 266,667 cm³ sol $2n Ca(OH)_2$.

34. Amestecurile gazoase A_1 , A_2 , A_3 care conțin fiecare primii n termeni gazoși din seriile: alcani, alchene respectiv alchine, se unesc pentru a obține amestecul A. Procentele (% vol.) ale celor trei componenți ușori conținuți în A sînt egale fiecare cu $a\%$, iar procentele (% vol.) hidrocarburilor cu 2 și respectiv 3 atomi de carbon în moleculă sînt $a\%$ și $b\%$. Știind că masa moleculară medie $\bar{M}_A=36,88$ și că $\bar{M}_{A_1} : \bar{M}_{A_2} : \bar{M}_{A_3}=1 : 1,283 : 1,1815$, să se afle: a) valorile a , b ,

\bar{M}_{A_1} , \bar{M}_{A_2} și \bar{M}_{A_3} ; b) compozițiile (% greut.) amestecurilor A, A₁, A₂ și A₃; c) volumul gazelor obținute prin arderea a 100 m³ amestec A, cu aer (20% vol. O₂), după condensarea apei, randamentul reacției fiind 80%. Care va fi compoziția procentuală în volume a acestora?

Rezolvare

a) În amestecul A componentii sînt conținuți în procente:

CH₄-a; C₂H₆-a, C₃H₈-b; C₂H₄-a, C₃H₆-b; C₄H₈-c; C₂H₂-a; C₃H₄-b; C₄H₆-d.

Vom obține următorul sistem:

$$(1): a + 1,26b + 0,54c + 0,52d = 36,88$$

$$(2): 4a + 3b + c + d = 100$$

$$(3): \frac{\frac{a}{2a+b} \cdot 16 + \frac{a}{2a+b} \cdot 30 + \frac{b}{2a+b} \cdot 44}{\frac{a}{a+b+c} \cdot 28 + \frac{b}{a+b+c} \cdot 42 + \frac{c}{a+b+c} \cdot 54} = \frac{1}{1,283}$$

$$(4): \frac{\frac{a}{2a+b} \cdot 16 + \frac{a}{2a+b} \cdot 30 + \frac{b}{2a+b} \cdot 44}{\frac{a}{a+b+d} \cdot 26 + \frac{b}{a+b+d} \cdot 40 + \frac{d}{a+b+d} \cdot 52} = \frac{1}{1,1815}$$

Soluția sistemului este: $a=10$; $b=15$; $c=9$; $d=6$.

Se poate calcula $\bar{M}_{A_1} = \frac{a}{2a+b} \cdot 16 + \frac{a}{2a+b} \cdot 30 + \frac{b}{2a+b} \cdot 44 = 32$.

La fel se calculează și $\bar{M}_{A_2} = 41,058$ și $\bar{M}_{A_3} = 37,8065$.

b) Compoziția procentuală în greutate a amestecului A va fi:

$$\frac{1,6}{36,88} = 4,338\% \text{ CH}_4; 8,134\% \text{ C}_2\text{H}_6; 17,896\% \text{ C}_3\text{H}_8; 7,592\% \text{ C}_2\text{H}_4;$$

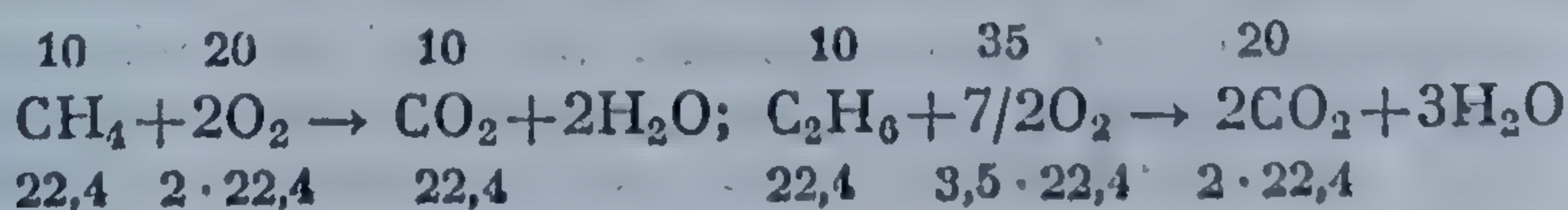
$$17,082\% \text{ C}_3\text{H}_6; 13,178\% \text{ C}_4\text{H}_8; 7,049\% \text{ C}_2\text{H}_2; 16,269\% \text{ C}_3\text{H}_4; 8,46\% \text{ C}_4\text{H}_6.$$

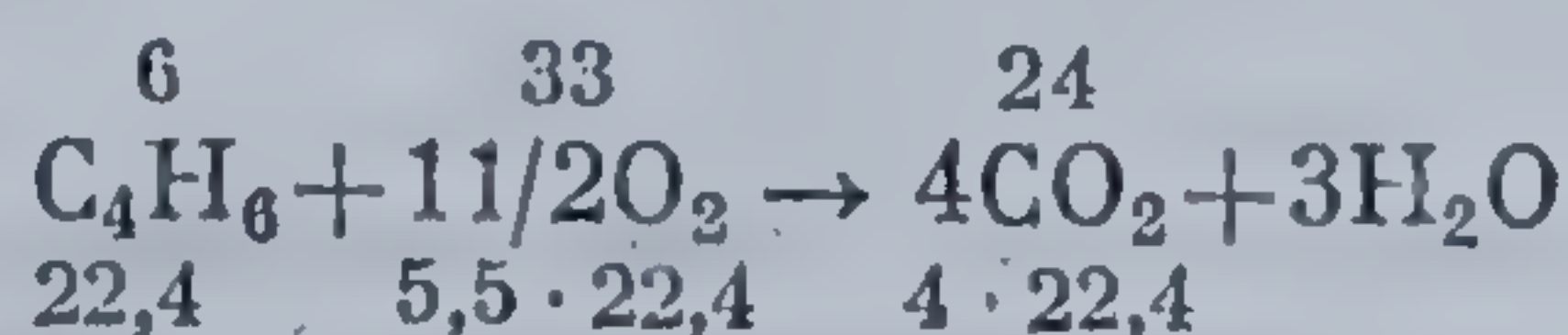
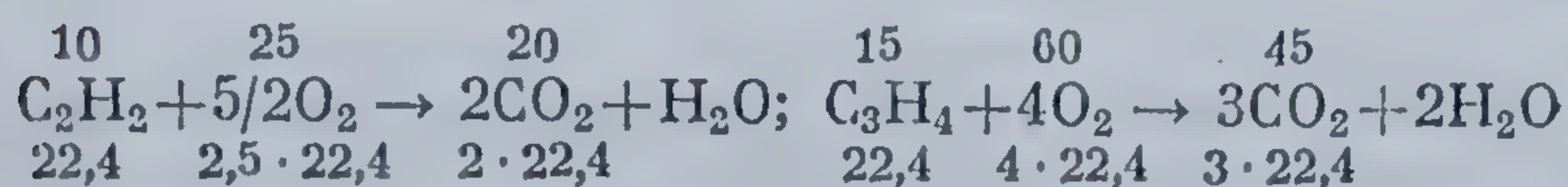
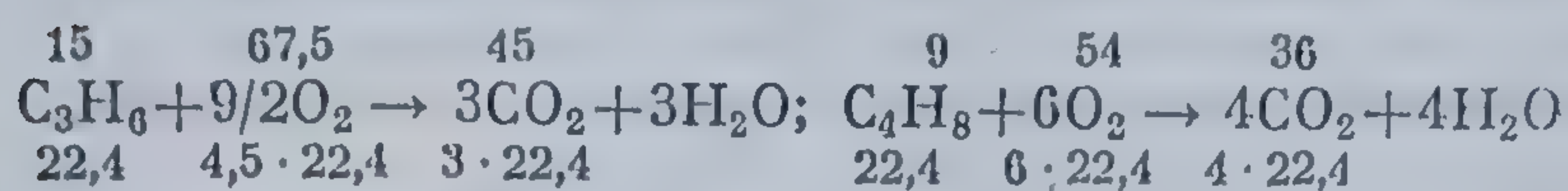
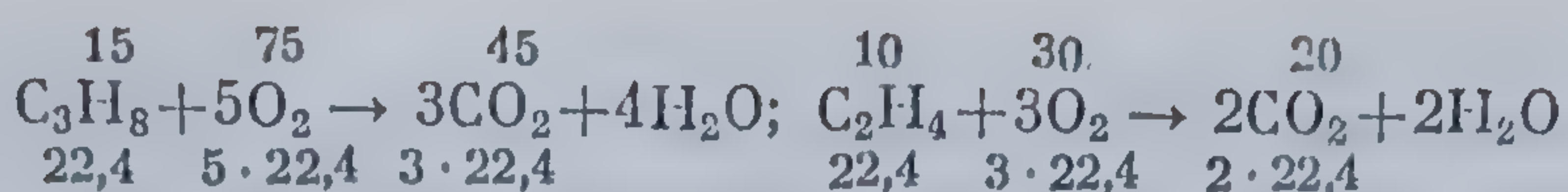
Compoziția (% greut.) amestecului A₁ va fi: 14,284% CH₄; 26,784% C₂H₆; 58,928% C₄H₈.

Compoziția (% greut.) amestecului A₂ va fi: 20,057% C₂H₄; 45,129% C₃H₄; 34,814% C₄H₆.

Compoziția (% greut.) amestecului A₃ va fi: 22,184% C₂H₂; 51,195% C₂H₄; 26,623% C₄H₆.

c) Ecuațiile reacțiilor de combustie a componentelor amestecului A sînt următoarele:





Din aceste ecuații se poate calcula:

— total $\text{m}^3 \text{O}_2 = 399,5 \text{ m}^3 \text{O}_2$;

— total $\text{m}^3 \text{CO}_2 = 265 \text{ m}^3 \text{CO}_2$.

În amestecul final rămân:

$$\begin{array}{l} 399,5 \times 4 = 1\,598 \text{ m}^3 \text{N}_2 \\ 399,5 \times 0,2 = 79,9 \text{ m}^3 \text{O}_2 \\ 265 \times 0,8 = 212 \text{ m}^3 \text{CO}_2 \\ 20 \text{ m}^3 \text{ amestec A} \end{array}$$

Total gaze de ardere = $1\,909,9 \text{ m}^3$.

Compoziția % vol. gazelor de ardere va fi: 83,669% N_2 ; 4,183% O_2 ; 11,1% CO_2 ; 0,1047% CH_4 ; 0,1047% C_2H_6 ; 0,157% C_3H_8 ; 0,1047% C_2H_4 ; 0,157% C_3H_6 ; 0,0942% C_4H_8 ; 0,1047% C_2H_2 ; 0,157% C_3H_4 ; 0,0628% C_4H_6 .

35. Viteza de descompunere a metilaminei gazoase crește de 50 de ori când temperatura se mărește cu 556°K . De câte ori ar crește viteza de reacție, în aceleași condiții de concentrație inițială a metilaminei, dacă temperatura s-ar mări doar cu 50°C ?

R: ~ 2 ori.

36. Într-o incintă vidată se introduc vapori de acetonă cu presiunea 325 mm Hg. Se încălzește incinta și se menține un timp la 800°C , apoi se aduce la aceeași temperatură ca mai înainte atunci când se măsoară presiunea. Să se afle: a) randamentul transformării la presiunea 800 mm Hg dacă presiunea finală a fost de 1 400 mm Hg; b) care este mecanismul reacției? c) care sînt presiunile parțiale ale gazelor la 800 și 1 400 mm Hg?

R: a) $\eta = 44,186\%$; c) la 800 mm Hg: $p_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 309,678 \text{ mm Hg}$; $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 245,161 \text{ mm Hg}$; la 1 400 mm Hg: $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = 700 \text{ mm Hg}$.

37. În scopul obținerii NO se oxidează cu aer 2% exces față de cantitatea stoichiometrică, un gaz cu 90% (vol.) NH_3 . După reacție

gazul conține doar 3% (vol.) NH_3 avînd în compoziția sa doar o substanță elementară. Se cere: a) care este conversia, randamentul și selectivitatea reacției; b) care este compoziția procentuală în volume a gazelor obținute înainte și după răcire și care este variația (în % vol.) volumului acestora față de volumul inițial.

Aerul conține: 20% vol. O_2 și 80% vol. N_2 .

R: a) $x' = 77,858\%$; $\eta_{\text{NO}} = 17,398\%$; $\Phi_{\text{NO}} = 22,346\%$; b) înainte: 3% NH_3 ; 2,357% NO ; 8,191% NO_2 ; 15,823% H_2O ; 69,124% N_2 ; 1,505% alte gaze; $\Delta = 564,292\%$; după 3,564% NH_3 ; 2,8% NO 9,731% NO_2 ; 82,117% N_2 ; 1,79% alte gaze; $\Delta = 459,184\%$.

38. Un amestec gazos la 25°C cu $d_{\text{aer}} = 1,692$ conține 4 substanțe: A, B, C și D. A și B sînt alchene omoloage, C și D sînt compuși omologi aparținînd aceleiași serii — cu un singur atom de oxigen în moleculă și $\rho_{\text{C}} = \rho_{\text{A}}$. Știînd că amestecurile binare formate din termenii de densități egale și conținînd aceleași volume ca în amestecul cuaternar sînt de 1,5 ori mai grele ca aerul, se cere: a) identificați substanțele A, B, C și D; b) compoziția (% vol. și % greut.) amestecului gazos cuaternar și amestecurilor binare formate din termenii omologi; c) dacă amestecul se arde cu un exces de 2,5% aer, randamentul global în compuși organici fiind 80%, care este compoziția (% vol. și % greutate) gazelor obținute înainte și după răcire (0°C și 1 atm.).

Aerul conține 0,9% vol. Ar și are masa $\bar{M} = 28,96$ g/mol.

R: a) A=propenă; B=butenă; C=cetenă; D=metilcetenă; b) % vol.: 44,857% C_3H_6 ; 5,143% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 44,857% C_4H_8 ; 5,143% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; % greut.: 38,449% C_3H_6 ; 4,408% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 51,265% C_4H_8 ; 5,878% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; % vol. I: 50% C_3H_6 , 50% C_4H_8 ; II 50% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 50% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; % greut.: I 42,857% C_3H_6 ; 57,143% C_4H_8 ; II: 42,857% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 57,143% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; c) înainte: % vol.: % C_3H_6 = % C_4H_8 = 0,35%; % $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ = % $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ = 0,0403%; 10,642% CO_2 ; 10,319% H_2O ; 4,36% O_2 ; 73,051% N_2 ; 0,845% Ar; % greut.: 0,505% C_3H_6 ; 0,673% C_4H_8 ; 0,0584% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 0,079% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; 16,085% CO_2 ; 6,3806% H_2O ; 4,792% O_2 ; 70,265% N_2 ; 1,1611% Ar; după: % vol. 0,392% C_3H_6 ; 0,392% C_4H_8 ; 0,045% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 11,871% CO_2 ; 4,864% O_2 ; 81,494% N_2 ; 0,943% Ar; % greut.: 0,542% C_3H_6 ; 0,722% C_4H_8 ; 0,062% $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$; 17,193% CO_2 ; 5,124% O_2 ; 75,115% N_2 ; 1,242% Ar.

39. 22,4 l acid acetic gazos se descompune într-un recipient închis, la temperatură constantă 800°C , după o cinetică de ordinul I:



După o oră de reacție conversia acidului ajunge la 0,4, iar la timpul de înjumătățire al concentrației inițiale presiunea în recipient ajunge la

900 mmHg. Să se calculeze viteza de reacție inițială, viteza de reacție după 80 min și să se compare cele două valori făcând raportul lor (v_0/v_τ).

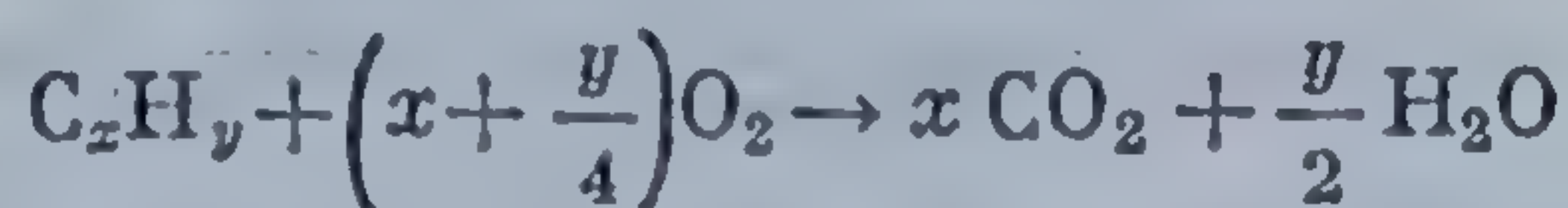
$$R: v_0 = 7,6016 \cdot 10^{-5} \text{ moli} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}; \quad v_\tau = 3,8469 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$\cdot \frac{v_0}{v_\tau} = 1,976.$$

40. Gazul (în c.n.) obținut prin arderea a 22,4 l (c.n.) hidrocarbură cu aer (rap. vol. $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$) în exces de 20% se trece prin soluție alcoolică de pirogalol, volumul gazului rămas fiind cu 0,9317% mai mic decât cel calculat, el conținând 117,857 g dioxid. Se cere: a) formula hidrocarburii și izomerii corespunzători acesteia; b) volumul și compoziția (% vol. și % greut.) gazului inițial și final și randamentul arderii (arderea se face complet — până la CO_2).

Rezolvare

a) Ecuația reacției de ardere este:



$$\text{Moli O}_2 \text{ consumat} = x + \frac{y}{4}:$$

$$\text{Moli N}_2 \text{ rămas în am. final (din aerul teoretic necesar)} = \left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot 4.$$

Notăție: a — excesul de aer introdus.

Putem scrie relația:

$$\left[\left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot 5 + a\right] \text{ moli aer} \dots\dots a \text{ moli aer}$$

$$100 \text{ moli} \dots\dots 20 \text{ moli} \Rightarrow a = 1,25\left(x + \frac{y}{4}\right) \text{ moli aer în}$$

exces.

$$\text{Total moli aer introdus} = \left(x + \frac{y}{4}\right) \cdot 5 + 1,25\left(x + \frac{y}{4}\right) =$$

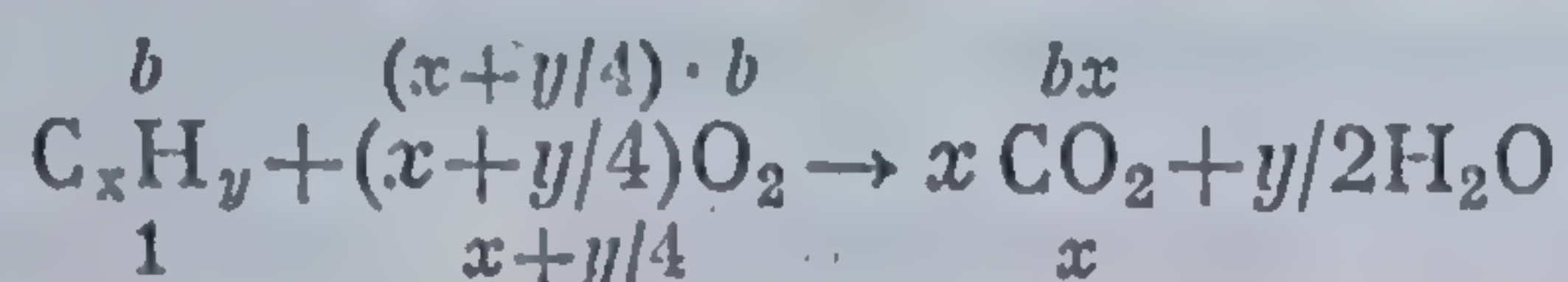
$$= 6,25\left(x + \frac{y}{4}\right) \text{ moli.}$$

$$\text{Moli N}_2 \text{ rămași în amestecul final} = 5\left(x + \frac{y}{4}\right) \text{ moli.}$$

$$\text{Moli CO}_2 \text{ obținut} = x \text{ moli.}$$

Amestecul final — teoretic nu conține nici apă (fiind în c.n.) și nici hidrocarbură, aceasta fiind total consumată. El va conține: $x + 5\left(x + \frac{y}{4}\right)$ moli.

Dacă avem încă o dată ecuația reacției de ardere:



în care: b = moli C_xH_y reacționată.

Amestecul final — real conține: $(1-b)$ moli hidrocarbură + bx moli

$$\text{CO}_2 + 5(x+y/4) \text{ moli N}_2 = 1-b+bx+5(x+y/4) \text{ moli}$$

$$\text{Știm însă că: } bx = \frac{117,857}{44} = 2,6786.$$

Putem scrie, deci, raportul:

$$\frac{x+5(x+y/4)-bx-1+b-5(x+y/4)}{x+5(x+y/4)} = \frac{0,9317}{100}$$

sau:

$$y = 4 \frac{\frac{x-2,6786}{x}(x-1)-0,9317 \cdot 10^{-2}x}{0,0466} - 4x$$

Discuție pentru expresia lui $y=f(x)$:

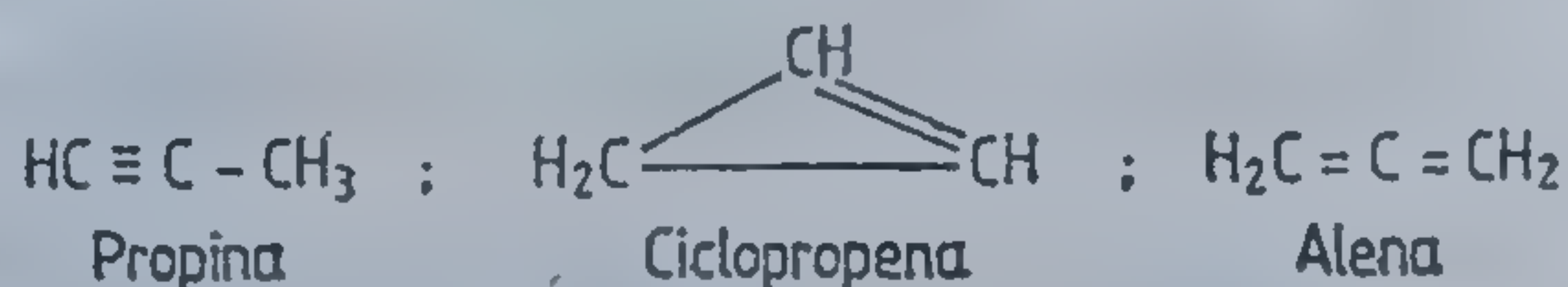
$$x=1 \quad y < 0$$

$$x=2 \quad y < 0$$

$$x=3 \quad y=4 \text{ corespunde hidrocarburii } \text{C}_3\text{H}_4$$

$$x=4 \quad y=16,46 \text{ ș.a.m.d.}$$

Soluția unică a problemei este formula hidrocarburii C_3H_4 .
Izomerii corespunzători acestei formule moleculare sînt:



b) Gazul inițial va conține: $5(x+y/4)=20$ moli $\text{N}_2 \Rightarrow b=0,8929$ moli;
 $1-0,8929=0,1071$ moli hidrocarbură C_3H_4 ; CO_2 obținut = $bx=2,6787$
moli CO_2 ; $20/4=5$ moli O_2 introdus.

Moli O_2 reacționat = 3,5716 moli.

Moli O_2 rămas nereacționat = $5-3,5716=1,4284$ moli O_2 .

Volumul gazului inițial va fi: 542,398 l.

Compoziția % vol.: 82,596% N_2 ; 0,4423% C_3H_4 ; 11,0625% CO_2 ;
5,899% O_2 ; $\bar{M}_{am}=31,059$.

Compoziția % greut.: 74,461% N_2 ; 0,5696% C_3H_4 ; 15,672% CO_2 ;
6,078% O_2 .

Gazul final (după trecerea prin soluție de pirogalol) va conține: 20 moli $N_2 + 0,1071$ moli $C_3H_4 + 2,6787$ moli $CO_2 = 22,7858$ moli cărora le corespund în c.n.: $22,7858 \cdot 22,4 = 510,402$ l.

Compoziția % moli va fi deci: 87,774% N_2 ; 0,47% C_3H_4 ; 11,756% CO_2 ; $\overline{M}_{am} = 29,9376$.

Compoziția % greut. va fi: 82,094% N_2 ; 0,628% C_3H_4 ; 17,278% CO_2 .

Randamentul arderii va fi: $\eta = (b/1) \cdot 100 = 0,8929 \cdot 100 = 89,29\%$.

41. Prin aprinderea unui amestec C de hidrocarbură și oxigen, se obține un amestec (c.n.) A_1 de oxid și dioxid de carbon ce are volumul cu 20% mai mic decât cel inițial și care are nevoie pentru oxidarea completă la dioxid de o cantitate de oxigen egală cu cea din amestecul C. Știind că hidrocarbura este primul termen din seria din care face parte și că în urma combustiei se obțin și 144 g apă, să se afle: a) formula generală a seriei și izomerii hidrocarburii; b) volumele, masele și compozițiile (% vol. și % greut.) amestecurilor A_1 și C.

R: a) C_nH_{2n-4} ; C_4H_4 ; b) A_1 : 576 g; 358,4 l; % greut.: 61,111% CO_2 ; 38,889% CO; % vol. 50% CO_2 ; 50% CO; C: 720 g; 448 l; % greut.: 28,889% C_4H_4 ; 71,111% O_2 ; % vol. 20% C_4H_4 ; 80% O_2 .

42. În două vase de volume egale se introduce un gaz, astfel încât presiunile din vase să se afle în același raport ca și temperaturile absolute. Se amestecă gazul, din cele două vase, într-un recipient de volum mai mare decât cele două luate la un loc, ajungându-se la presiunea de 10 atm și temperatura 100°C. Ce relație există între presiunea și temperatura la care se găsește gazul în fiecare din cele două vase? [$p_1 = f(T_1)$ și $p_2 = f(T_2)$]. Demonstrație.

R: $p_1 > 0,05362T_1$ și $p_2 > 0,05362T_2$.

43. Un amestec echimolar al primilor doi termeni din seria C_nH_n se arde cu oxigen insuficient obținându-se după răcire 36 moli amestec binar de oxizi de carbon. Știind că înainte de răcire, amestecul conținea 2,314% H, să se afle: a) masa și compoziția (% greut.) amestecului inițial; b) masele, volumele și variația procentuală a acestora față de valoarea inițială, pentru amestecurile obținute în urma combustiei (înainte și după răcire); c) cât % O conține amestecul binar de oxizi? d) randamentul arderii exprimat în funcție de CO și CO_2 și masa oxigenului folosit.

R: a) 468 g; 33,333% C_2H_2 ; 66,667% C_4H_4 ; b) înainte de răcire: 1 555,744 g; 1 209,6 l; Δ (% vol.) = 17,412%; după răcire: 1 231,744 g; 806,4 l; Δ (% greut.) = 20,826%; Δ (% vol.) = 33,333%; c) 64,928% O; d) $\eta_{CO} = 61,156\%$; $\eta_{CO_2} = 38,844\%$; 1 087,744 g O_2 .

44. 592 g amestec echimolar care conține câte n moli din primii n alcani, se supun combustiei complete cu aer. Gazele rezultate se trec

succesiv prin H_2SO_4 concentrat și lapte de var (reacțiile fiind totale), rămânând în final 1 527 n l gaze. Se cere: a) să se afle n și formulele alcanilor și izomerilor lor; b) care a fost excesul de gaz folosit în combustie și care au fost compozițiile (% moli și % greutate) gazelor rezultate de la combustie înainte și după fiecare din trecerile succesive.

R: a) $n=4$; CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} ; b) excesul=0,2%; înainte: % moli: 10,849% CO_2 ; 15,189% H_2O ; 0,037% O_2 ; 73,249% N_2 ; % greut.: 16,915% CO_2 ; 9,689% H_2O ; 0,0418% O_2 ; 73,354% N_2 ; după trecerea prin H_2SO_4 : % moli: 12,793% CO_2 ; 0,0435% O_2 ; 87,164% N_2 ; % greut.: 18,733% CO_2 ; 0,0462% O_2 ; 81,221% N_2 ; după trecerea prin $\text{Ca}(\text{OH})_2$: % moli: 0,0498% O_2 99,9502% N_2 ; % greut. 0,0569% O_2 ; 99,9431% N_2 .

45. La dehidrogenarea butanului în condiții de $V=ct$ și $T=ct$ are loc reacția:



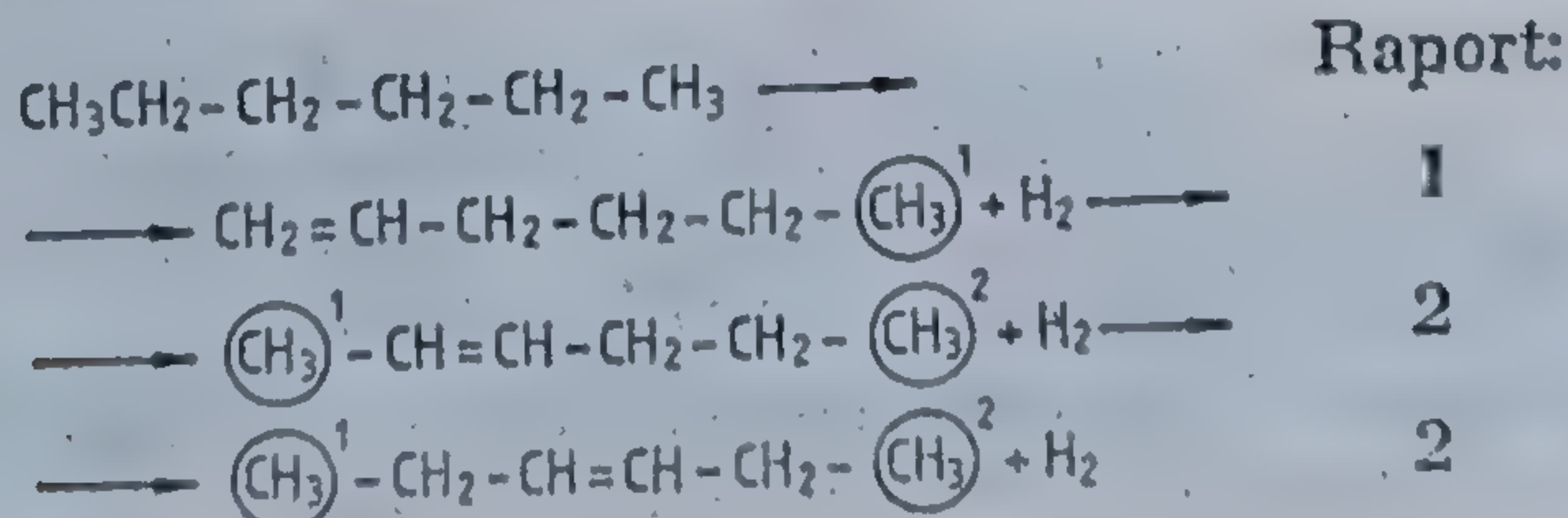
După 20 min presiunea a crescut cu 20% față de presiunea inițială care era 4 atm. Se cere: a) cât devine presiunea după 2 ore de reacție și de câte ori scade viteza de reacție în comparație cu viteza de reacție la 20 min după începerea reacției; b) care este valoarea presiunii (mmHg) la terminarea reacției și după cât timp (ore) se termină reacția (se consideră reacția terminată la o conversie a butanului $x_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=0,999$).

R: a) 6,9515 atm; de 3,052 ori; b) 7,996 atm; 10 h 19 min.

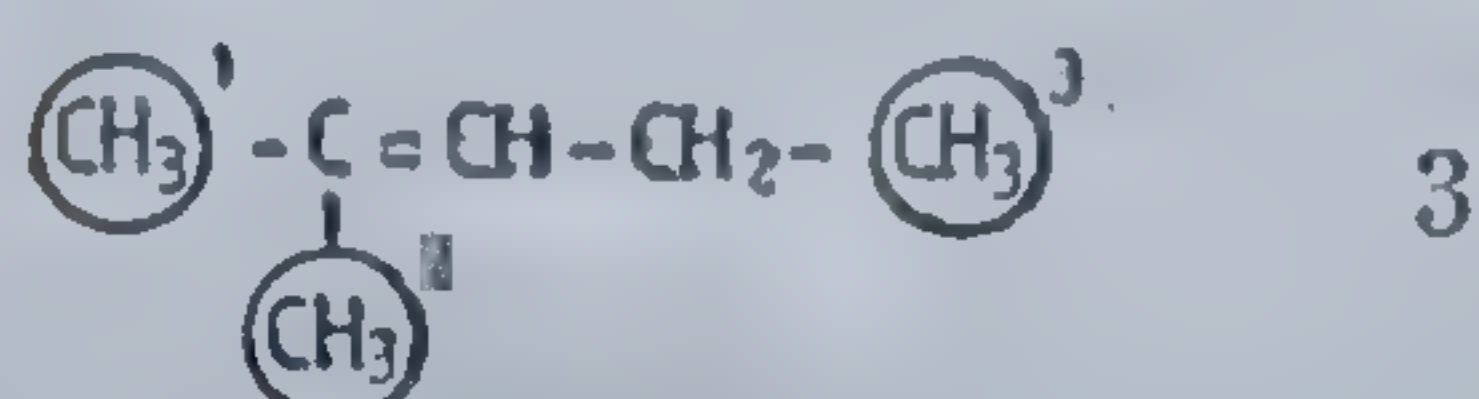
46. Se supune dehidrogenării la 600°C n -hexan obținându-se un amestec gazos A de H_2 și hidrocarburi nesaturate. A se trece peste AlCl_3 la $50-100^\circ\text{C}$, în scopul izomerizării, obținându-se 224 g amestec B format din alchene izomere și hidrogen. Cantitățile de alchene din B se găsesc în raportul în care se află numărul grupelor $-\text{CH}_3$ din moleculele lor. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc; b) masa și numărul de molecule de hexan supus dehidrogenării; c) cât (% moli și % greut.) hidrogen conține amestecul A și care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului B; d) care este randamentul izomerizării?

Rezolvare

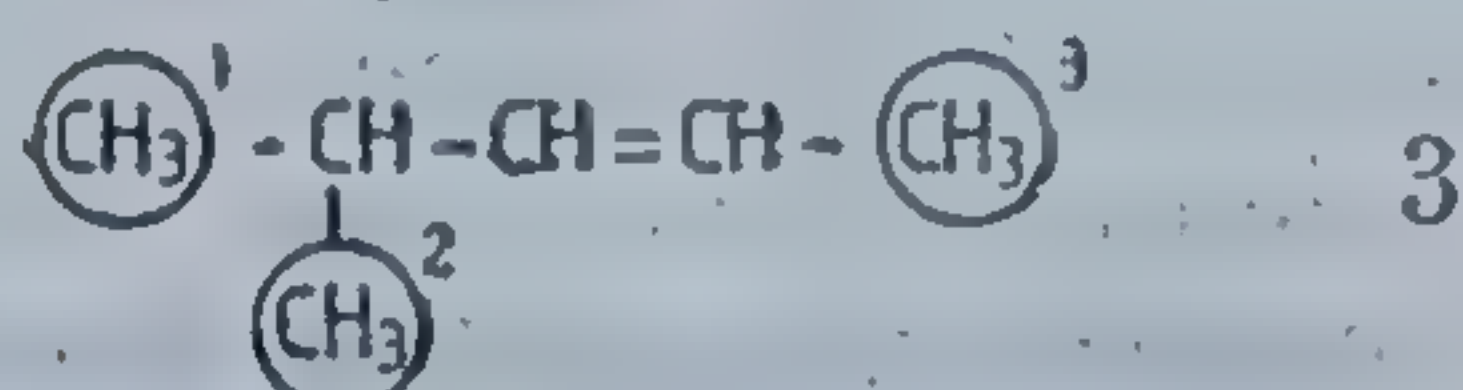
a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la dehidrogenare sînt:



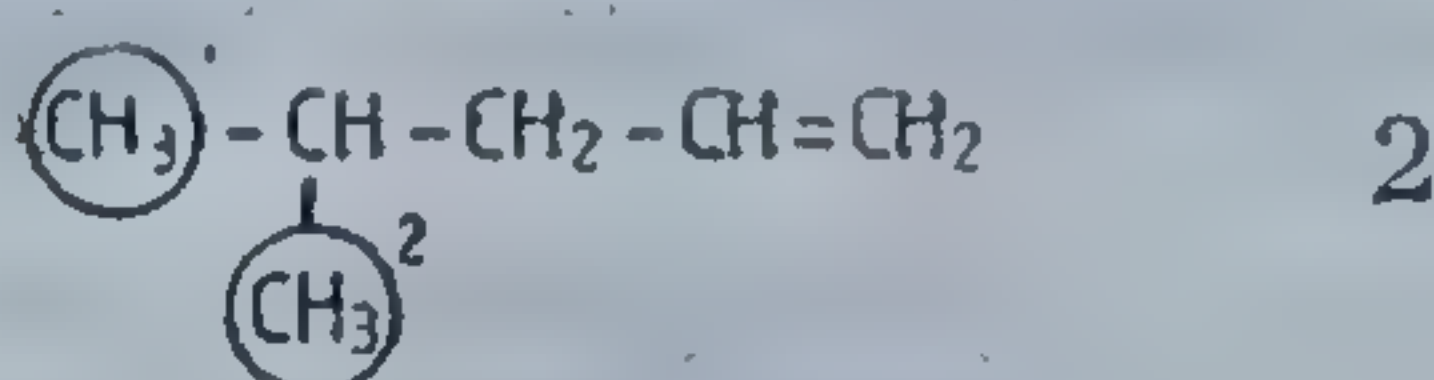
Reacțiile care au avut loc la izomerizare sînt:
 hexene liniare → hexene izomere
 Hexenele izomere obținute au formulele:



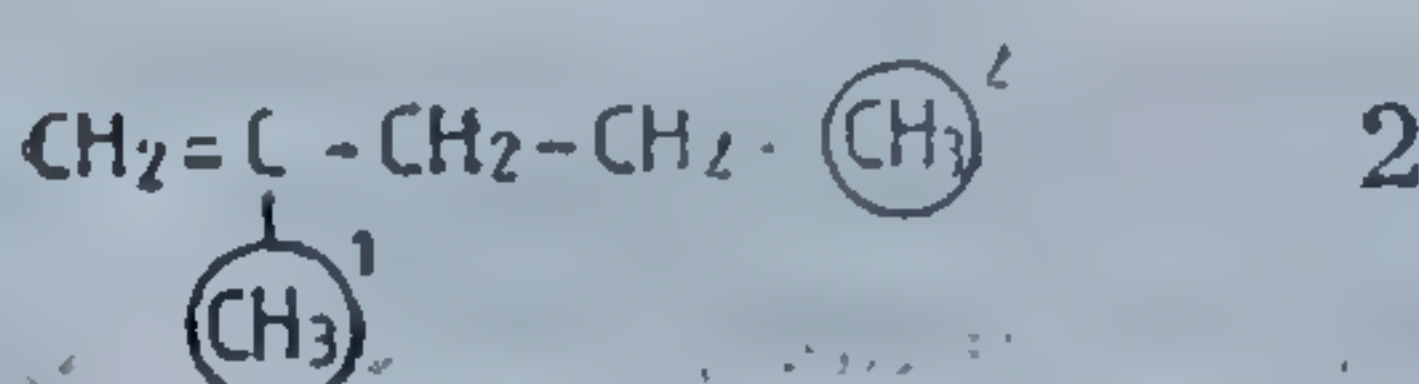
2 metil 2 pentenă



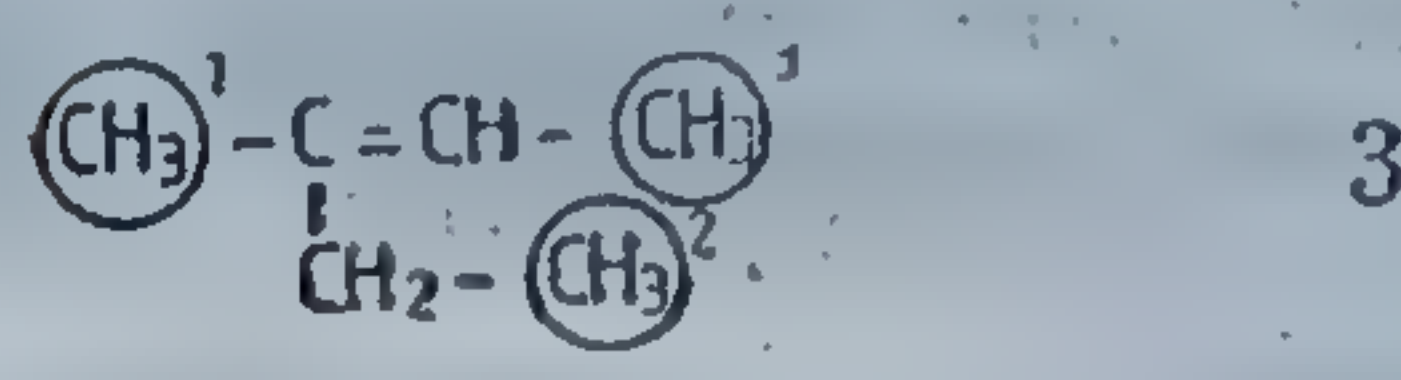
4 metil 2 pentenă



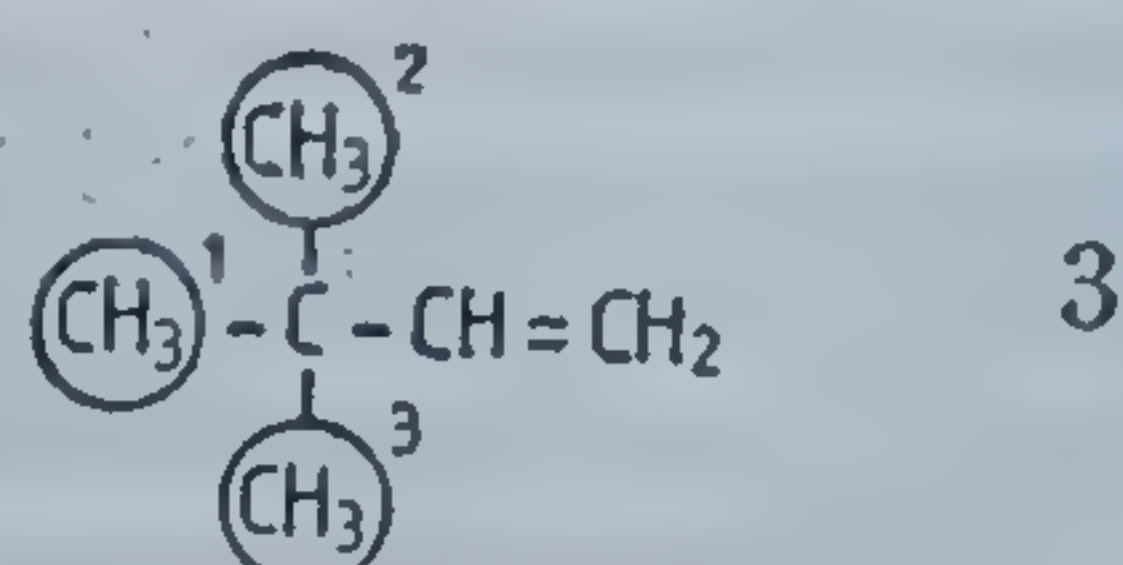
4 metil pentenă 1



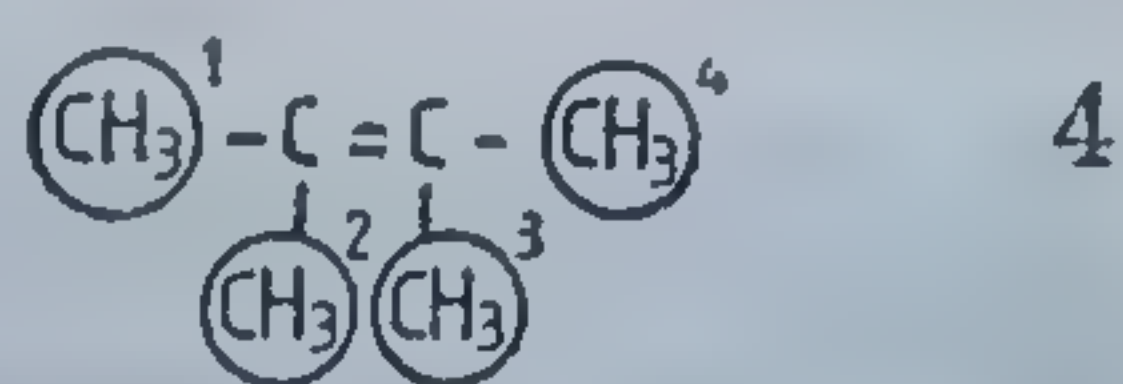
2 metil pentenă 1



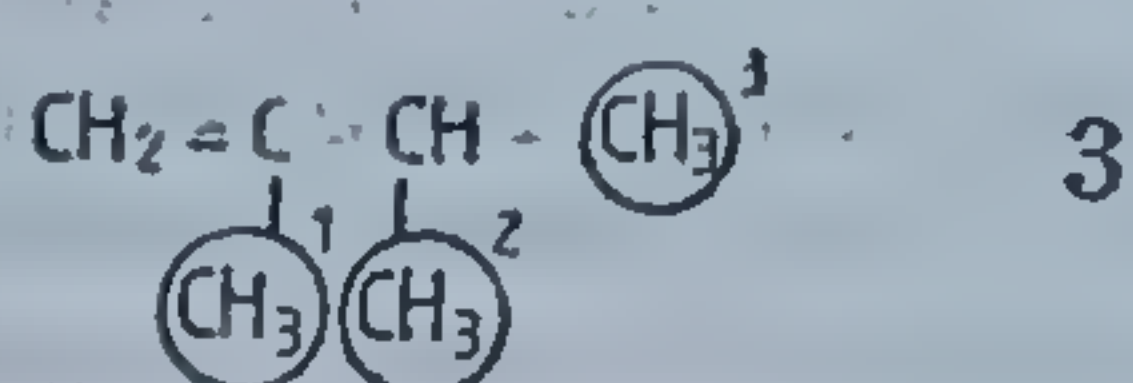
3 metil 2 pentenă



3,3 dimetil butenă 1



2,3 dimetil butenă 2



2,3 dimetilbutenă 1

b) Raportul în care se află fiecare izomer în amestec este cel indicat la pct. a). De aici deducem următoarele:

- nr. total de moli hexene = 28 moli
- nr. moli hidrogen = 28 moli.

Conform legii conservării masei, masa hexanului supus reacției este egală cu masa amestecului B care s-a obținut.

Deci: $M_{\text{hexan}} = 224 \text{ g}$ iar nr. moli hexan = $224/86 = 2,60465$ moli.

Nr. molecule hexan = Nr. moli. $N = 2,60465 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,5688 \cdot 10^{24}$.

c) Nr. moli amestec A = nr. moli amestec B.

Masa amestecului A = masa amestecului B = 224 g.

28 moli hexene + 28 moli H_2 = 56 moli amestec B.

Compoziția (% moli) amestecului B va fi: 50% hexene, 50% H_2 .

Compoziția (% greut.) amestecului B va fi: 97,6744% hexene, 2,3256% H_2 .

Compozițiile % moli H_2 și % greut. H_2 ale amestecurilor A și B sînt identice.

A va conține deci: 50% moli H_2 sau 2,3256% greut. H_2 .

d) Randamentul izomerizării va fi:

$$\eta = \frac{28-5}{28} \cdot 100 = 82,143\%.$$

47. Prin descompunerea termică a 2,232 kg amestec P de izo și neopentan în raportul molar 4,1(6):1 rezultă amestecul Q ce conține compuși organici de aceeași formulă moleculară în raporturi echimolare. Știind că Q conține 98,925% (greut.) hidrocarburi din care 21 moli sînt alchene se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor și denumiți cei 14 componenți ai lui Q; b) cît (% moli) alcani conține Q și care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului de pentani izomeri P; e) care a fost randamentul transformării?

R: b) 36,538% alcani; 80,646% $i-C_5H_{12}$; 19,354% $n-C_5H_{12}$; c) $\eta = 67,742\%$.

48. 696 g butan se supun descompunerii termice la 400–600°C obținîndu-se în final 22 moli amestec ce conține 22,(72)% alcani și 27,(27)% l-ene (alchene cu dublă legătură marginală) din care 4,545% propenă. Să se determine: a) compoziția procentuală molară și masică a amestecului final; b) care este raportul între variația (%) reală și ideală a numărului de moli obținut în urma descompunerii și care este randamentul acestei reacții? Concluzie.

Notă: procente sînt date în % volume.

R: a) % moli: 4,545% CH_4 ; 4,545% C_3H_6 ; 9,091% C_2H_6 ; 9,091% C_2H_4 ; 13,637% C_4H_8 -1 enă; 18,1815% C_4H_8 -2 enă; 31,8185% H_2 ; 9,091% C_4H_{10} ; % greut.: 2,299% CH_4 ; 6,034% C_3H_6 ; 8,621% C_2H_6 ; 8,046% C_2H_4 ; 24,139% C_4H_8 -1 enă; 32,183% C_4H_8 -2 enă; 2,012% H_2 ; 16,666% C_4H_{10} ; b) 0,8(3); $\eta = 83,333\%$.

49. Un amestec gazos care conține în procente masice: 46,758% H_2S ; 13,752% N_2 ; 28,815% CO_2 ; 10,478% CH_4 și 0,197% H_2 , se supune conversiei la COS obținîndu-se la echilibru $K_c = 6,8$. Calculați: a) volumul de CO_2 (c.n.) necesar a se adăuga la 100 m³ din amestecul inițial pentru ca la echilibru concentrația în H_2S să fie 5% (vol.); b) gradul de transformare a H_2S în condițiile punctului a).

Rezolvare

a) Compoziția (% vol.) amestecului gazos va fi: 42% H_2S ; 15% N_2 ; 20% CO_2 ; 20% CH_4 ; 3% H_2 .

Înainte de reacție, amestecul conține (în kmoli):

— x kmoli CO_2 adăugat;

— y kmoli H_2S rămas.

Componentii vor fi conținuți în amestec în următoarele cantități:

$$\text{H}_2\text{S}: 42/22,4 = 1,875 \text{ kmoli}$$

$$\text{CO}_2: (x+20)/22,4 \text{ kmoli}$$

$$\text{COS}: 0 \text{ kmoli}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 0 \text{ kmoli}$$

$$\text{N}_2: 15/22,4 = 0,6696 \text{ kmoli}$$

$$\text{CH}_4: 20/22,4 = 0,8928 \text{ kmoli}$$

$$\text{H}_2: 3/22,4 = 0,134 \text{ kmoli}$$

$$\text{Total: } (100+x)/22,4 \text{ kmoli.}$$

După reacție, componentii sînt conținuți în amestec în următoarele cantități:

$$\text{H}_2\text{S}: y \text{ kmoli}$$

$$\text{CO}_2: (x+20)/22,4 - (1,875 - y) \text{ kmoli}$$

$$\text{COS}: 1,875 - y \text{ kmoli}$$

$$\text{H}_2\text{O}: 1,875 - y \text{ kmoli}$$

$$\text{N}_2: 0,6696 \text{ kmoli}$$

$$\text{CH}_4: 0,8928 \text{ kmoli}$$

$$\text{H}_2: 0,134 \text{ kmoli}$$

$$\text{Total: } (100+x)/22,4 \text{ kmoli}$$

$$\text{Concentrația \% H}_2\text{S va fi: } \frac{22,4y}{100+x}.$$

Putem scrie deci egalitatea:

$$\frac{22,4y}{100+x} = 0,05 \Rightarrow x = 448y - 100 \quad (1)$$

Vom calcula și următoarele concentrații:

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{y}{100+x} \text{ kmoli/m}^3$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{0,0446x - 0,9821 + y}{100+x} \text{ kmoli/m}^3$$

$$C_{\text{COS}} = \frac{1,875 - y}{100+x} \text{ kmoli/m}^3$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,875 - y}{100+x} \text{ kmoli/m}^3$$

$$K_p = 6,8 = \frac{(1,875 - y)^2}{y(0,0446x - 0,9821 + y)} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția:

$x=40,55664$ kmoli CO_2 trebuie adăugat

$y=0,31374$ kmoli

$$\text{b) } \eta = \frac{1,875 - 0,31374}{1,875} \cdot 100 = 83,267\%.$$

50. În scopul dehidrogenării la propenă se introduce 1,1 g propan într-un recipient cu volumul de 4,5 l la 400°C , recipient care conține H_2 la 0,5 atm. Să se calculeze procentul de propan dehidrogenat și constanta de echilibru K_c , cunoscând $K_p=2$.

R: 23,83%; $K_c=0,03624$.

51. Se dă reacția de echilibru:



Să se afle: a) conversia de lucru, știind că aceasta este 80% din conversia maximă; b) concentrațiile la conversia de lucru și la echilibru ale componentilor A și B.

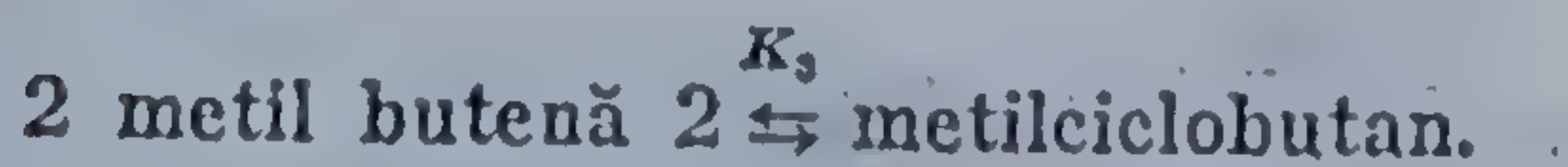
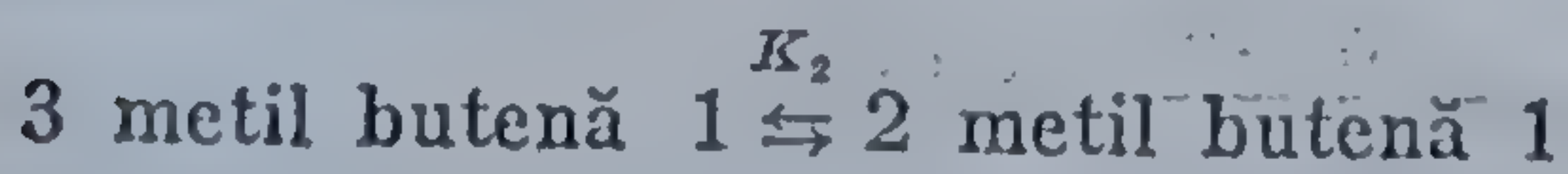
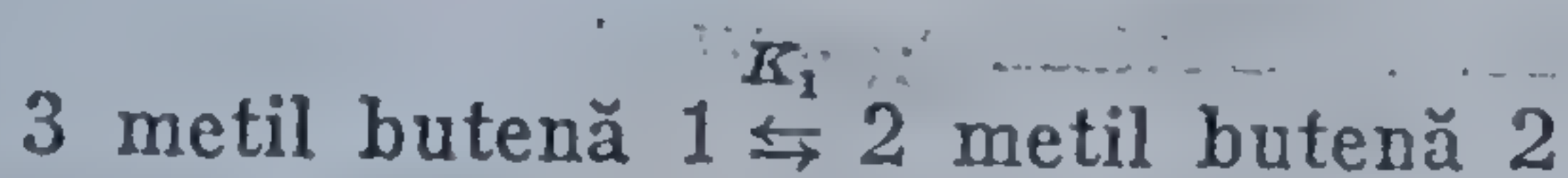
Se mai dau: $C_{A_0}=6,3$ moli/l; $C_{B_0}=2,1$ moli/l și $K=4$.

R: a) $x=0,584$; b) $C_A=2,6208$ moli/l; $C_B=5,7792$ moli/l; $C'_A=1,701$ moli/l; $C'_B=10,899$ moli/l.

52. Reacția de oxidare a oxidului de azot la dioxid este o reacție de echilibru care are loc la 25°C și 9 atm. Știind că s-au introdus în reactor reactanții în raport echimolar și că a reacționat doar 25% din reactantul în exces pînă cînd s-a atins echilibrul, să se determine folosind expresiile lor de definiție, K_p , K_c și K_x , scriind totodată și unitățile lor de măsură.

R: $K_c=2,517$ (l/mol) 0,5 ; $K_p=0,509$ atm $^{-0,5}$; $K_x=0,6546$.

53. Se dau următoarele reacții de izomerizare care se desfășoară în fază gazoasă:



Știind că inițial s-a introdus în reactor numai 3 metilbutenă 1 și că la echilibru avem următoarele valori pentru constantele de echi-

libru K_p ($n=1, 2, 3$): $K_1=2,3$; $K_2=1,1$ și $K_3=0,7$, să se determine compoziția amestecului gazos la echilibru și să se scrie formulele chimice ale substanțelor ce intervin în reacții.

R: 16,639% 3 metil butenă 1; 38,269% 2 metil butenă 2; 18,3028% 2 metil butenă 1; 26,7887% metil ciclobutan.

54. Reacția de sinteză a metanolului din CO și H_2 ajunge la echilibru la $390^\circ C$ și 300 atm când are $K_p=3,3 \cdot 10^{-5} \text{ atm}^{-2}$. Știind că raportul molar al reactanților $H_2/CO=2/1$, în amestecul inițial existînd și 10% (vol.) inert, să se afle conversia CO la echilibru.

Rezolvare

Ecuția reacției este:



$$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{CO} \cdot p_{H_2}^2} = \frac{x_{CH_3OH} \cdot P}{x_{CO} \cdot P \cdot x_{H_2}^2 \cdot P^2} = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO} \cdot x_{H_2}^2 \cdot P^2}$$

Vom avea egalitatea (tabelul 2.2):

$$3,3 \cdot 10^{-5} = \frac{\frac{3x}{10-6x}}{\frac{3-3x}{10-6x} \cdot 300^2 \left(\frac{6-6x}{10-6x} \right)} \Rightarrow x^3 - 3,08x^2 + 2,94x - 0,74 = 0.$$

Tabelul 2.2. Calculul fracțiilor molare ale componentelor amestecului gazos rezultat după stabilirea echilibrului: $CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$

Substanța	CO	H_2	CH_3OH	Gaz inert	Număr total de moli
Număr de moli					
Inițial	3	6	0	1	10
La echilibru	$3-3x$	$6-6x$	$3x$	1	$10-6x$
Fracție molară la echilibru	$\frac{3-3x}{10-6x}$	$\frac{6-6x}{10-6x}$	$\frac{3x}{10-6x}$	$\frac{1}{10-6x}$	1

În tabelul 2.3 se prezintă variația acestei funcții, iar graficul ei este prezentat în figura 2.1. Conversia CO la echilibru este deci: $x_{CO}=0,5$.

Tabelul 2.3. Tabelul de variație a funcției: $f(x) = x^3 - 3,08x^2 + 2,94x - 0,71 = 0$

x	$-\infty$	0	0,75	1	1,02	1,29	$+\infty$
$f'(x)$	+++++ 0 ----- 0 ++++++						
$f(x)$	$-\infty$	\nearrow -0,74	\nearrow 0,154	\searrow 0,12	\searrow 0,073	\nearrow	$+\infty$
$f''(x)$	----- 0 ++++++						

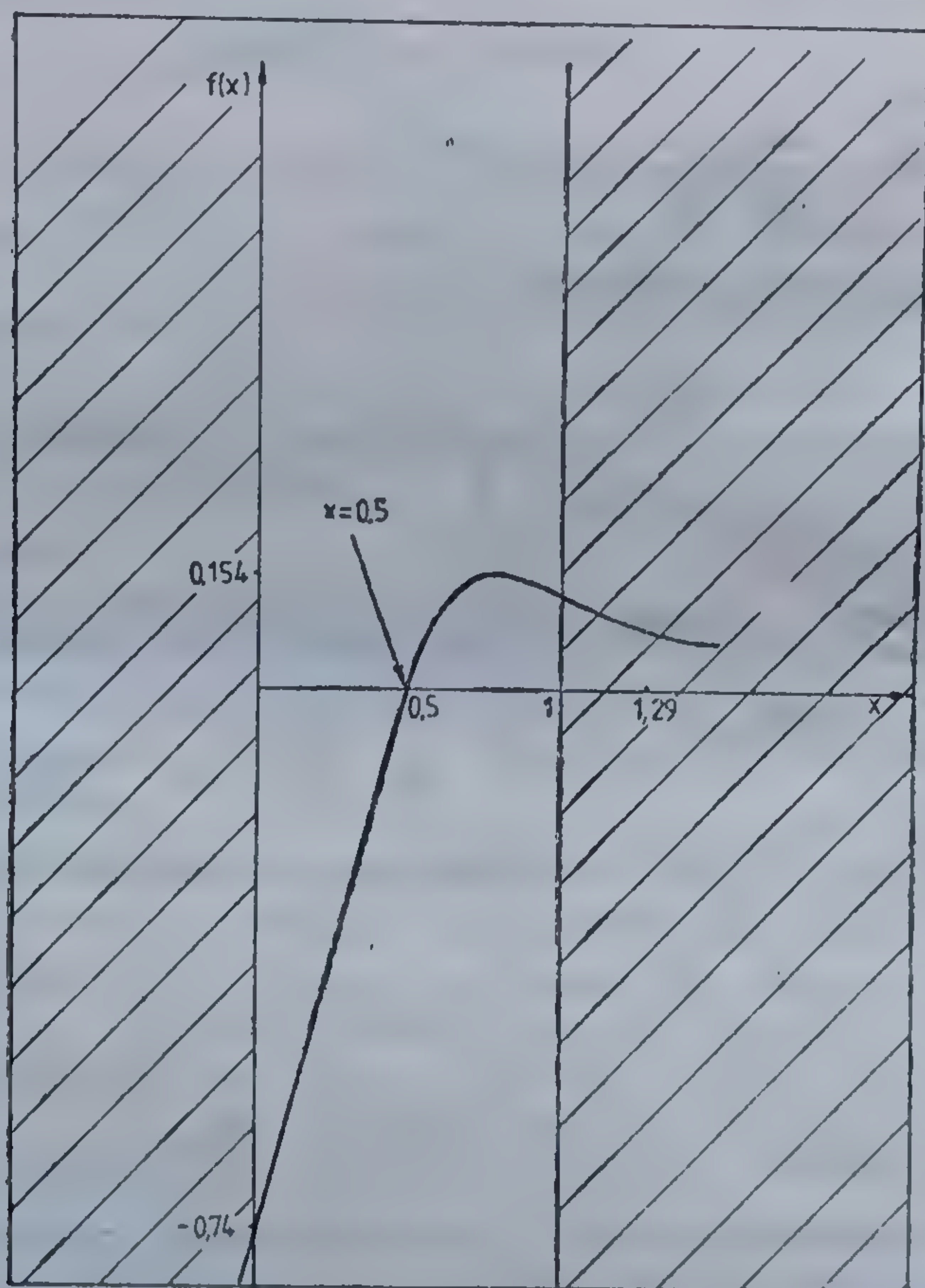


Fig. 2.1. Reprezentarea grafică a funcției: $f(x) = x^3 - 3,08x^2 + 2,94x - 0,74$ pentru $x \in [0, 1]$.

55. Reacția: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ atinge echilibrul la 1000 K cînd $K_c = 1,387$. Să se afle conversia CO în cazul cînd amestecul inițial este:

- a) amestec echimolar de CO și H_2O , lipsit de CO_2 și H_2 ;
 - b) amestec cu compoziția (% vol.): 25% CO; 25% H_2O ; 50% inert;
 - c) amestec cu compoziția (% vol.): 25% CO; 50% H_2O ; 25% CO_2 .
- R: a, b) $x = 0,541$; c) $x = 0,561$.

56. Se produce o scînteie într-o incintă închisă (de greutate proprie neglijabilă) ce conține CH_4 și O_2 în c.n. Știind că 10% (vol.) din gaz este inert față de reacție, iar 20% (vol.) din oxigen este în exces față de raportul stoechiometric și că temperatura după reacție va ajunge la 400°C cînd în incintă se găsesc 2 moli CH_4 , să se calculeze: a) masa incintei înainte și după reacție. Concluzie; b) care sînt valorile presiunii în incintă după reacție, înainte și după condensarea apei (volumul lichidului este neglijabil). Care sînt variațiile procentuale ale acestor presiuni față de presiunea inițială (dinaintea reacției); c) care este compoziția (% vol. și % greut.) gazului din incintă înainte și după reacție și după condensarea apei; d) care sînt conversiile în metan și oxigen în reacția de ardere? Dacă conversia în metan ar fi ideală care este presiunea în incintă înainte și după condensarea apei.

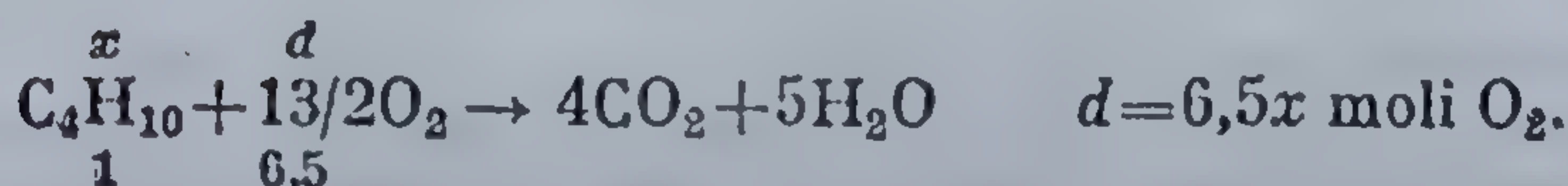
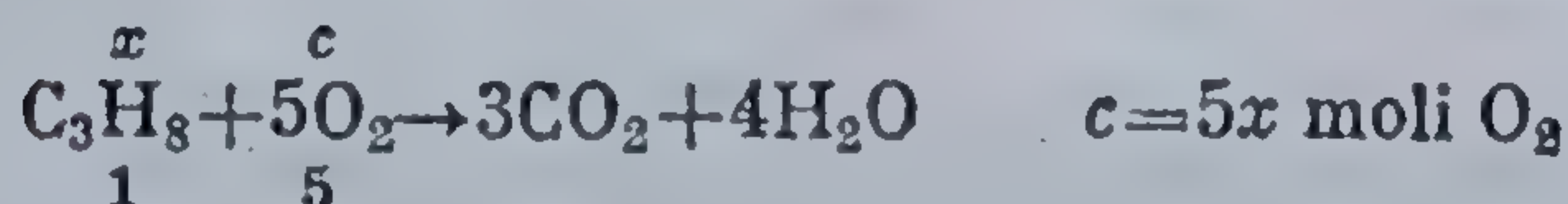
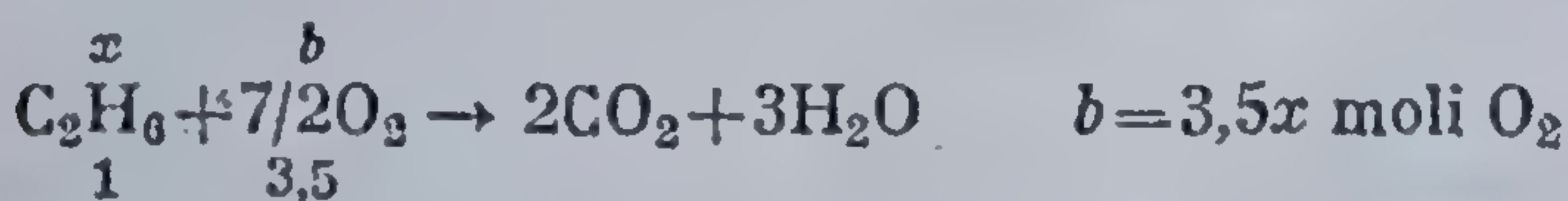
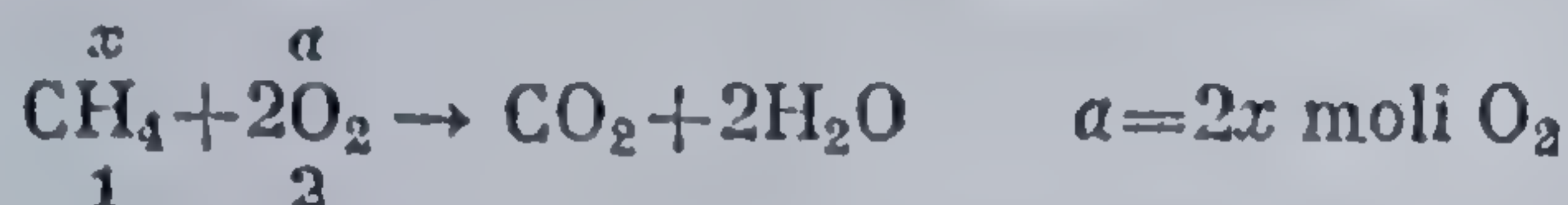
Notă: Condensarea apei se face la 20°C.

R: a) 9,28 kg; b) 1,7326 atm; $\Delta = 73,26\%$; 0,4545 atm; $\Delta = 54,55\%$; c) înainte de reacție: % vol.: 29,412% CH_4 ; 70,588% O_2 ; % greut.: 17,24% CH_4 ; 82,76% O_2 ; după reacție: % vol: 0,588% CH_4 ; 12,941% O_2 ; 28,823% CO_2 ; 57,647% H_2O ; % greut.: 0,345% CH_4 ; 15,172% O_2 ; 46,466% CO_2 ; 38,017% H_2O ; după condensarea H_2O : % vol. 1,389% CH_4 ; 30,555% O_2 ; 68,055% CO_2 ; % greut.: 0,556% CH_4 ; 24,478% O_2 ; 79,965% CO_2 ; d) $x_{\text{CH}_4} = 0,98$; $x_{\text{O}_2} = 0,81667$; înainte: $p = 1,7326$ atm. după: $p = 0,44193$ atm.

57. Un amestec echimolar A ce conține termenii gazoși din seria hidrocarburilor saturate liniare, se arde incomplet cu aer (20% vol. O_2) rezultînd 54,2 moli amestec gazos B (în c.n.) care nu conține compuși cu hidrogen în moleculă. B, după oxidare (cu O_2), își mărește volumul de 1,834 ori rezultînd amestecul gazos C care conține numai dioxizi. Se cere: a) care este masa și compoziția (% greutate) amestecului A; b) care sînt compozițiile (% moli și % greut.) amestecurilor B și C; c) cît O_2 ar fi necesar în arderea lui A pentru ca B să conțină un dioxid și o substanță elementară? Cu cît este mai mare acest volum față de cel folosit în arderea incompletă?

Rezolvare

a) Termenii gazoși din seria hidrocarburilor liniare saturate sînt primii patru: metan, etan, propan și butan. Ecuațiile reacțiilor de ardere completă (la CO_2) vor fi:



De aici rezultă totalul molilor de O_2 care ar trebui folosit în ardere:
 $a + b + c + d = 17x \text{ moli O}_2$.

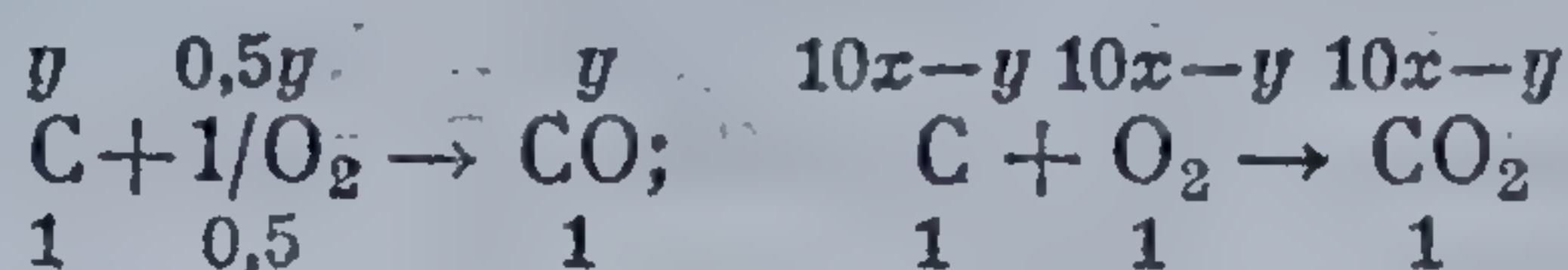
Amestecul conține: $(1 + 2 + 3 + 4)x = 10x$ atomi g C.

Notății: x — moli din fiecare alcan în amestecul A;

a — deficitul de O_2 (diferența dintre cantitatea de O_2 necesară pentru arderea completă și cantitatea necesară pentru arderea incompletă);

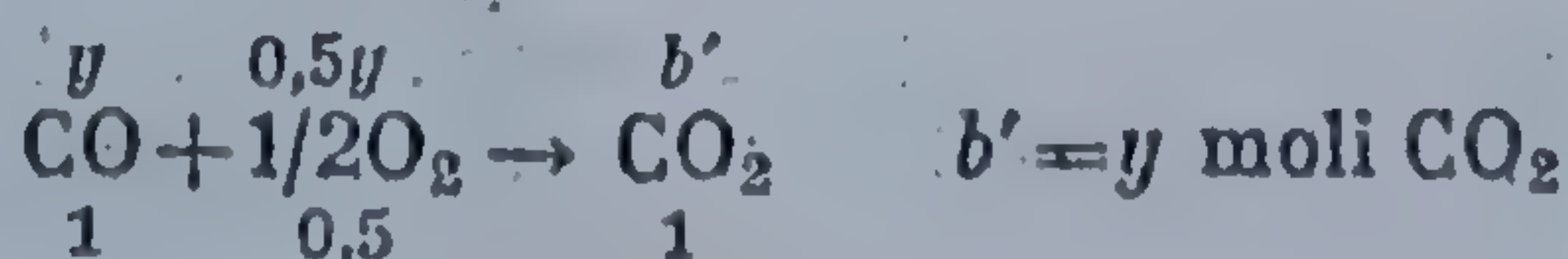
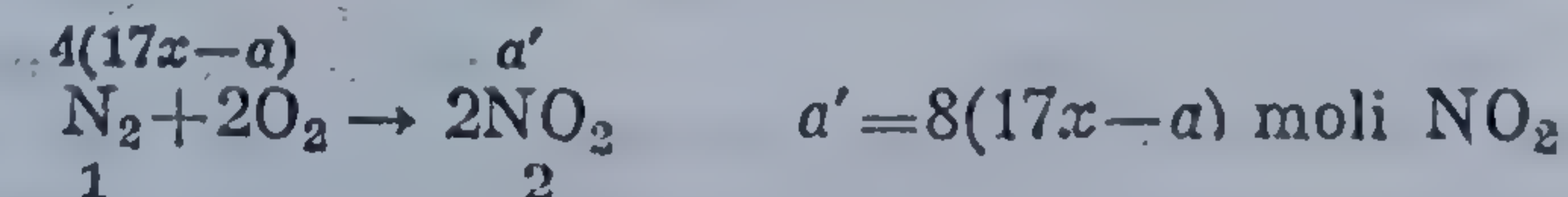
y — moli CO în amestecul B.

Nr. moli O_2 folosit în arderea incompletă = $17x - a$ moli. Scriem ecuațiile reacțiilor de ardere ale C (carbonului) din hidrocarburi la CO și CO_2 :



Amestecul B va conține: y moli CO + $(10 - y)$ moli CO_2 + $4(17x - a)$ moli $\text{N}_2 = 54,2 \text{ moli} \Rightarrow 19,5x - a = 13,55 \text{ (1)}$.

Mai scriem și următoarele ecuații ale reacțiilor de ardere:



Amestecul C va conține: $10x$ moli $\text{CO}_2 + 8(17x - a)$ moli $\text{NO}_2 = 1,834 \cdot 54,2 = 99,403 \Rightarrow 18,25x - a = 12,425$ (2); iar $a = 0,5y$ (3). Din ecuațiile (1), (2), și (3) se obține un sistem care are ca soluție: $x = 0,9$; $a = 4$; $y = 8$.

Masa amestecului A va fi: 133,2 g și compoziția % greut.: 10,811% CH_4 ; 20,27% C_2H_6 ; 29,73% C_3H_8 ; 39,189% C_4H_{10} .

b) Amestecul B conține: 8 moli $\text{CO} + 1$ mol $\text{CO}_2 + 45,2$ moli $\text{N}_2 = 54,2$ moli.

Compoziția % vol. va fi: 14,76% CO ; 1,845% CO_2 ; 83,395% N_2 .

Masa amestecului B este: 1 533,6 g și compoziția % greut. a acestui amestec este: 14,606% CO ; 2,869% CO_2 ; 82,525% N_2 . Amestecul C conține: 9 moli $\text{CO}_2 + 90,4$ moli $\text{NO}_2 \cong 99,4$ moli.

Compoziția % moli va fi: 9,054% CO_2 ; 90,946% NO_2 .

Masa amestecului C = 4 554,4 g.

Compoziția % greut. va fi: 8,695% CO_2 ; 91,305% NO_2 .

c) Moli O_2 necesar a fi folosit = $17x$ moli = $17 \cdot 0,9 = 15,3$ moli $\Rightarrow 15,3 \cdot 22,4 = 342,72$ l O_2 .

Volumul O_2 folosit la arderea incompletă este cu 4 moli mai mic decât cel folosit la arderea completă.

Deci volumul O_2 folosit la arderea completă este cu 4 moli (89,6 l) mai mare: $342,72 + 89,6 = 432,32$ l O_2 .

58. Energiile de activare ale descompunerii necatalizate cu viteze egale, a oxidului de azot și amoniacului sînt 58,5 kcal/mol respectiv 70,8 kcal/mol. Dacă se folosesc catalizatori, în cazul descompunerii oxidului de azot Pt și al descompunerii amoniacului W, energiile de activare se vor micșora, ele fiind 32,5 kcal/mol și respectiv 39 kcal/mol. Presupunînd că ambele procese au loc la aceeași temperatură: 1000°C și aceleași condiții de concentrație, se cere: a) de cîte ori crește viteza de reacție prin introducerea catalizatorului în fiecare caz; b) raportul vitezelor de reacție în reacțiile catalizate, ale celor două procese.

R: a) Pt: $27,231 \cdot 10^3$ ori; W: $265,715 \cdot 10^3$ ori; b) 9,758.

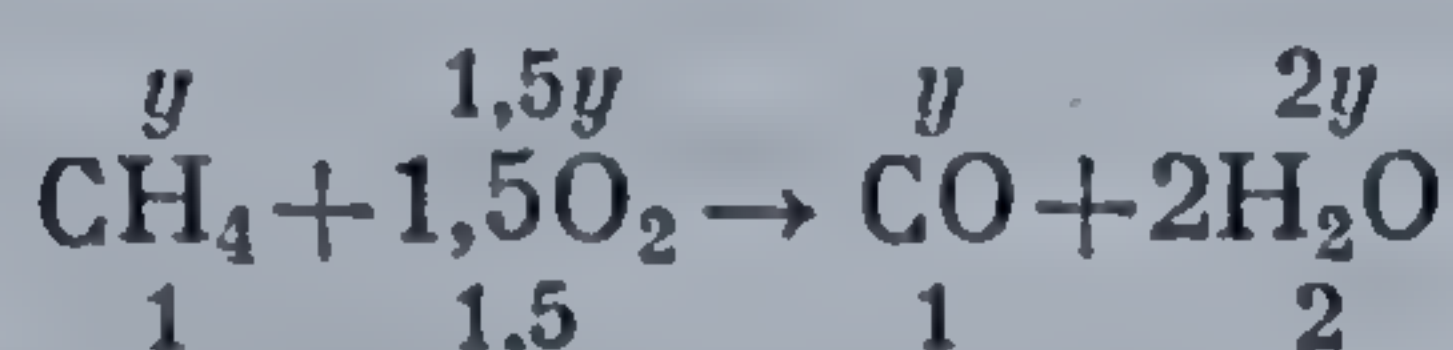
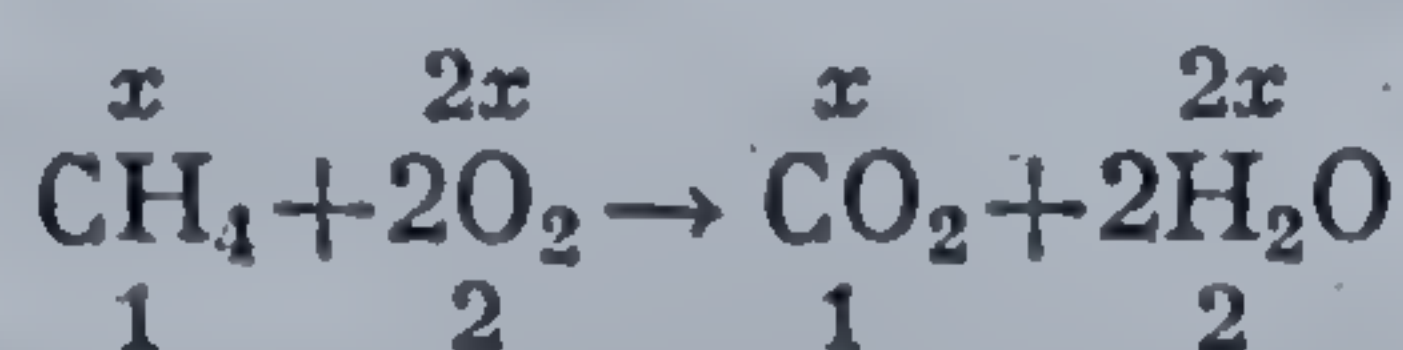
59. Gazul rezultat la arderea incompletă cu aer a CH_4 conține 20 l H_2O (vap.); 4,082% CO_2 ; 2,04% O_2 ; și 8,163% CH_4 , reacția fiind condusă astfel încît să se obțină: conversia în $\text{CH}_4 = x_{\text{CH}_4}$, randamentul în CO și $\text{CO}_2 = \eta_{\text{CO}}$ și η_{CO_2} , selectivitatea reacției = Φ_{CH_4} și excesul de aer = ex_{aer} . Acesta se trece peste catalizator de Ni la $t = 800^\circ\text{C}$ și $p_{\text{finală}} = 2,5$ atm în scopul îmbogățirii în hidrogen. Cunoscînd că în aceste condiții H_2 și N_2 sînt inerte, gazul final conținînd doar două substanțe elementare, volumul lui la $t = ct$ fiind mai mare cu 12,857% față de cel inițial, iar conținutul în CO_2 este 9,855%, să se determine: a) x_{CH_4} , η_{CO} , η_{CO_2} , Φ_{CH_4} , ex_{aer} și volumul gazului inițial; b) presiunile

parțiale și fracțiile masice ale componentilor în cele două gaze; c) masa de NH_3 care s-ar obține cu $\eta_{\text{NH}_3}=0,98$ prin sinteză din elemente, reacțanții fiind separați din gazul final. Indicați schema procedurii de separare și compoziția (% vol.) gazului după condensarea NH_3 ; d) compozițiile (% moli și % greut.) gazelor inițial și final după răcire și conversia în CH_4 : x_{CH_4} ; cu cât (%) variază masele lor molare în urma răcirii?

Notă: procente de gaze date în problemă sînt volumice, iar aerul conține: 20% vol O_2 și 80% vol N_2 .

Rezolvare

a) Ecuațiile reacțiilor de ardere sînt:



Litri O_2 necesar la ardere $= 2x + 1,5y + 2,04$.

Litri N_2 conținut în aerul necesar la ardere $= (2x + 1,5y + 2,04)4$ l N_2 .

Amestecul final conține: $(2x + 1,5y + 2,04)4$ l $\text{N}_2 + 8,163$ l $\text{CH}_4 + y$ l $\text{CO} + 4,082$ l $\text{CO}_2 + 2x + 2y$ l $\text{H}_2\text{O} + 2,04$ l $\text{O}_2 = 63,265 + 9y = 100$. (Aceasta pentru că după cum observăm din reacție și din datele problemei $x = 4,082$ l CO_2). De aici rezultă: $y = 4,082$.

Amestecul va conține în % vol.: 65,306% N_2 ; 8,163% CH_4 ; 4,082% CO_2 ; 4,082% CO ; 16,328% H_2O ; 2,04% O_2 .

Volumul amestecului este: $V = (100/16,328) \cdot 20 = 122,5$ l la 800°C . (Presiunea se realizează cu ajutorul unui compresor însă gazul are temperatura necesară: 800°C !)

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{x+y}{x+y+8,163} = 0,5$$

$$\eta_{\text{CO}} = \frac{4,082}{16,327} \cdot 100 = 25\%$$

$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{4,082}{16,327} \cdot 100 = 25\%$$

$$\Phi_{\text{CH}_4} = \frac{4,082}{4,082 \cdot 2} = 0,5$$

$$ex_{\text{aer}} = \frac{2,04}{16,327} \cdot 100 = 12,5\%$$

b) Presiunea gazului inițial a fost: $p = \frac{2,5 \cdot 138,25}{122,5} = 2,8214 \text{ atm}$

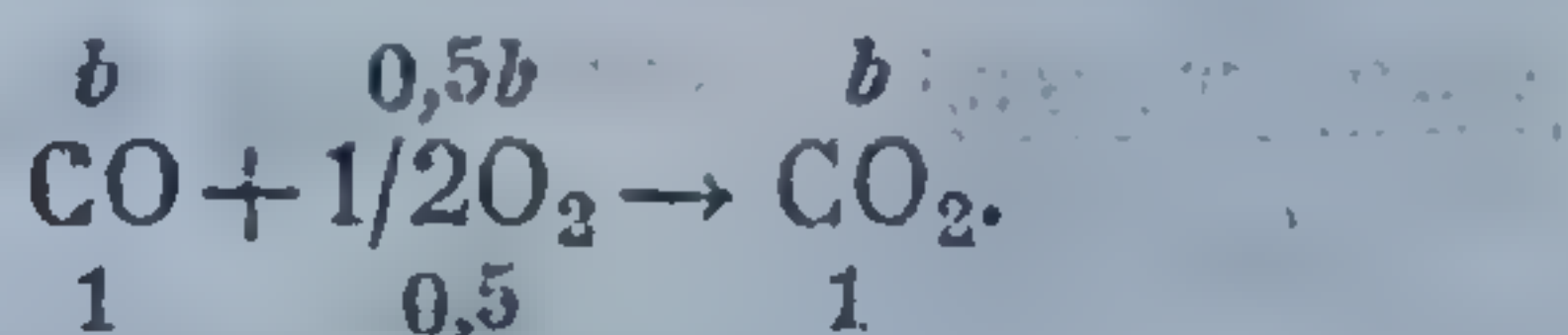
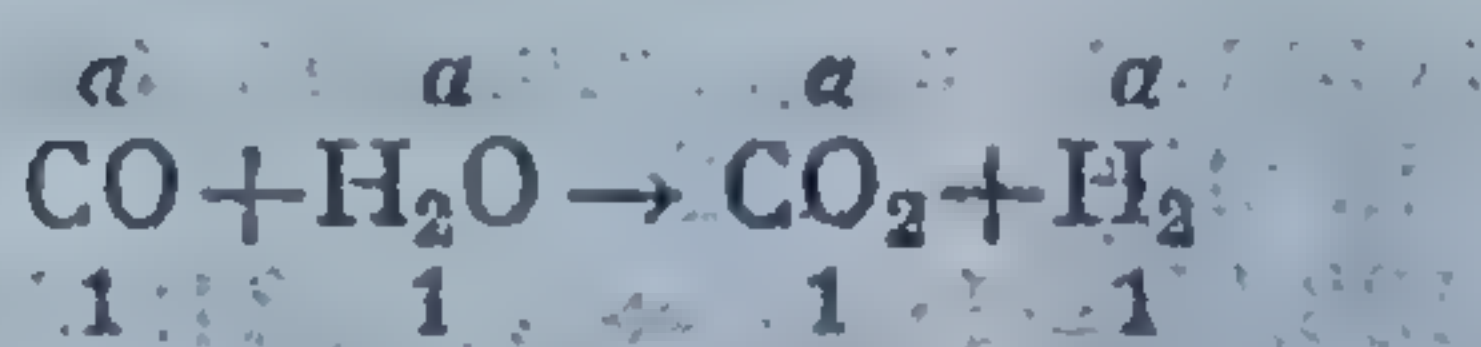
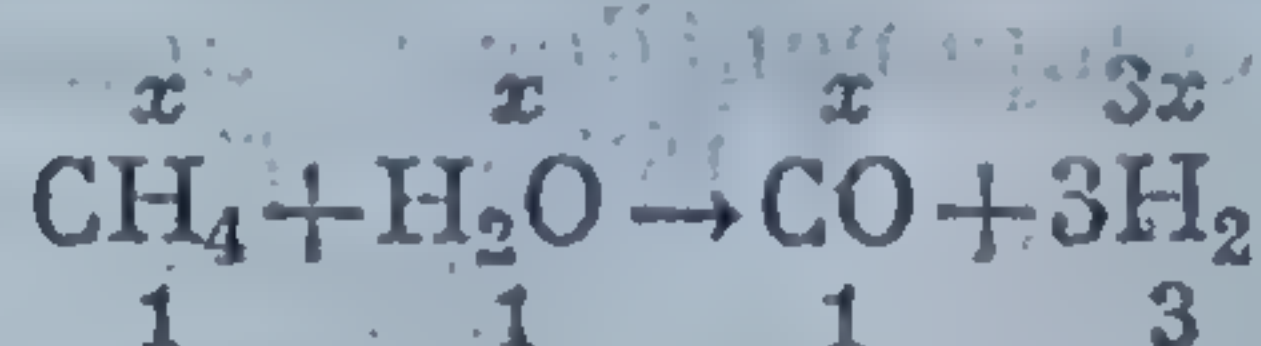
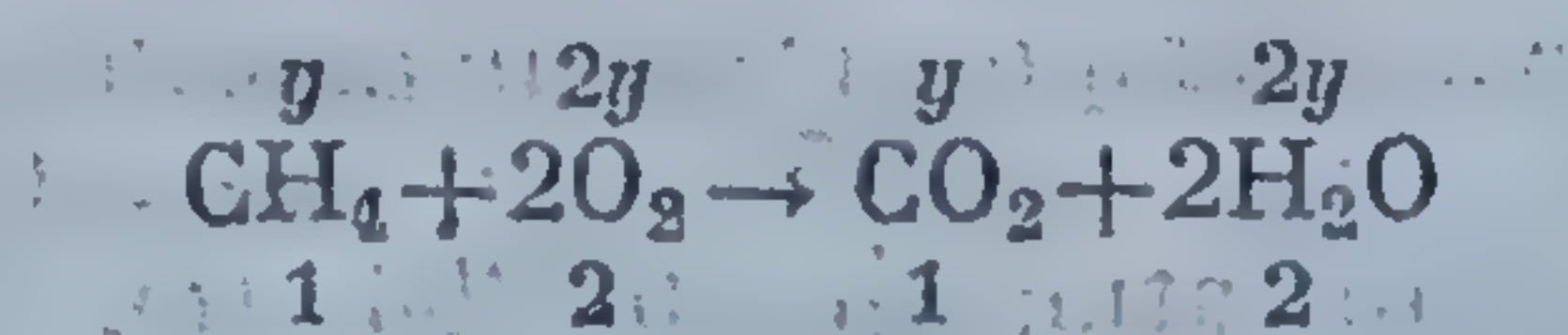
(volumul amestecului final este: $122,5 \cdot \frac{112,857}{100} = 138,25 \text{ l}$).

$$\bar{M}_{am \cdot inițial} = 26,1226 \text{ g/mol.}$$

Se pot calcula fracțiile masice ale componentilor în amestecul inițial: $f_{N_2} = 0,7$; $f_{CH_4} = 0,05$; $f_{CO_2} = 0,0687$; $f_{CO} = 0,0438$; $f_{H_2O} = 0,1125$; $f_{O_2} = 0,025$.

Presiunile parțiale p_i ale componentilor i în amestecul inițial se calculează cu formula: $p_i = p \cdot x_i$ și vor fi: $p_{N_2} = 1,8425 \text{ atm}$; $p_{CH_4} = 0,2303 \text{ atm}$; $p_{CO_2} = 0,1152 \text{ atm}$; $p_{H_2O} = 0,4607 \text{ atm}$; $p_{O_2} = 0,0576 \text{ atm}$; $p_{CO} = 0,1152 \text{ atm}$.

Trebuie să aflăm compoziția procentuală în volume a amestecului gazos final. Pentru aceasta scriem ecuațiile reacțiilor care au avut loc la trecerea peste Ni:



Amestecul final conține: $(5+x-a-b) \text{ l CO} + (5+a+b+y) \text{ l CO}_2 + 80 \text{ l N}_2 + (20-x-a+2y) \text{ l H}_2\text{O} + (10-x-y) \text{ l CH}_4 + (3x+a) \text{ l H}_2 = 120 + 2(x+y) = 138,25 \Rightarrow x+y = 9,125$.

Din expresia volumului de O_2 putem calcula pe $b = f(y)$:

$$2,5 = 2y + 0,5b \Leftrightarrow b = 5 - 4y.$$

Calculăm acum procente componentilor în amestec:

$$\text{— ptr. CH}_4: 10 - (x+y) = 10 - 9,125 = 0,875 \text{ l}$$

$$\%CH_4 = \frac{0,875}{138,25} \cdot 100 = 0,633\%$$

$$\text{— ptr. CO}_2: 9,855\%$$

$$\frac{9,855}{100} \cdot 138,25 = 13,625 = 5 + a + b + y = 5 + a + 5 -$$

$$-4y + y = 10 + a - 3y \Leftrightarrow a - 3y = 3,625$$

$$\text{— ptr. CO: } 5 + x - a - b = 5 + 9,125 - y - a - 5 + 4y = 9,125 - (a - 3y) = 9,125 - 3,625 = 5,5$$

$$\% \text{CO} = \frac{5,5}{138,25} \cdot 100 = 3,978\%$$

$$\text{— ptr. H}_2\text{O: } 20 - x - a + 2y = 20 - 9,125 + y - a + 2y = 10,875 - (a - 3y) = 10,875 - 3,625 = 7,25$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{7,25}{138,25} \cdot 100 = 5,244\%$$

$$\text{— ptr. N}_2:$$

$$\% \text{N}_2 = \frac{80}{138,25} \cdot 100 = 57,866\% \text{ N}_2$$

$$\text{— ptr. H}_2: 3x + a = 3 \cdot 9,125 - 3y + a = 31$$

$$\% \text{H}_2 = \frac{31}{138,25} \cdot 100 = 22,423\%$$

Presiunile parțiale ale componentelor în amestecul final ($p_t = 2,5 \text{ atm}$) sînt: $p_{\text{N}_2} = 1,447 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}} = 0,9945 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,2464 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1311 \text{ atm}$; $p_{\text{CH}_4} = 0,0158 \text{ atm}$; $p_{\text{H}_2} = 0,5606 \text{ atm}$. $\bar{M}_{am} = 23,1462 \text{ g/mol}$.

Fracțiile masice ale componentelor în amestecul gazos final vor fi: $f'_{\text{N}_2} = 0,7$; $f'_{\text{CO}} = 0,048$; $f'_{\text{CO}_2} = 0,1873$; $f'_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0408$; $f'_{\text{CH}_4} = 0,0044$; $f'_{\text{H}_2} = 0,0194$.

c) Procesul de separare a gazelor din amestec se poate desfășura conform variantei din figura 2.2.

$$2,5 \cdot 138,25 = 1 \cdot V_0 \Rightarrow V_0 = 345,625 \text{ l gaz}$$

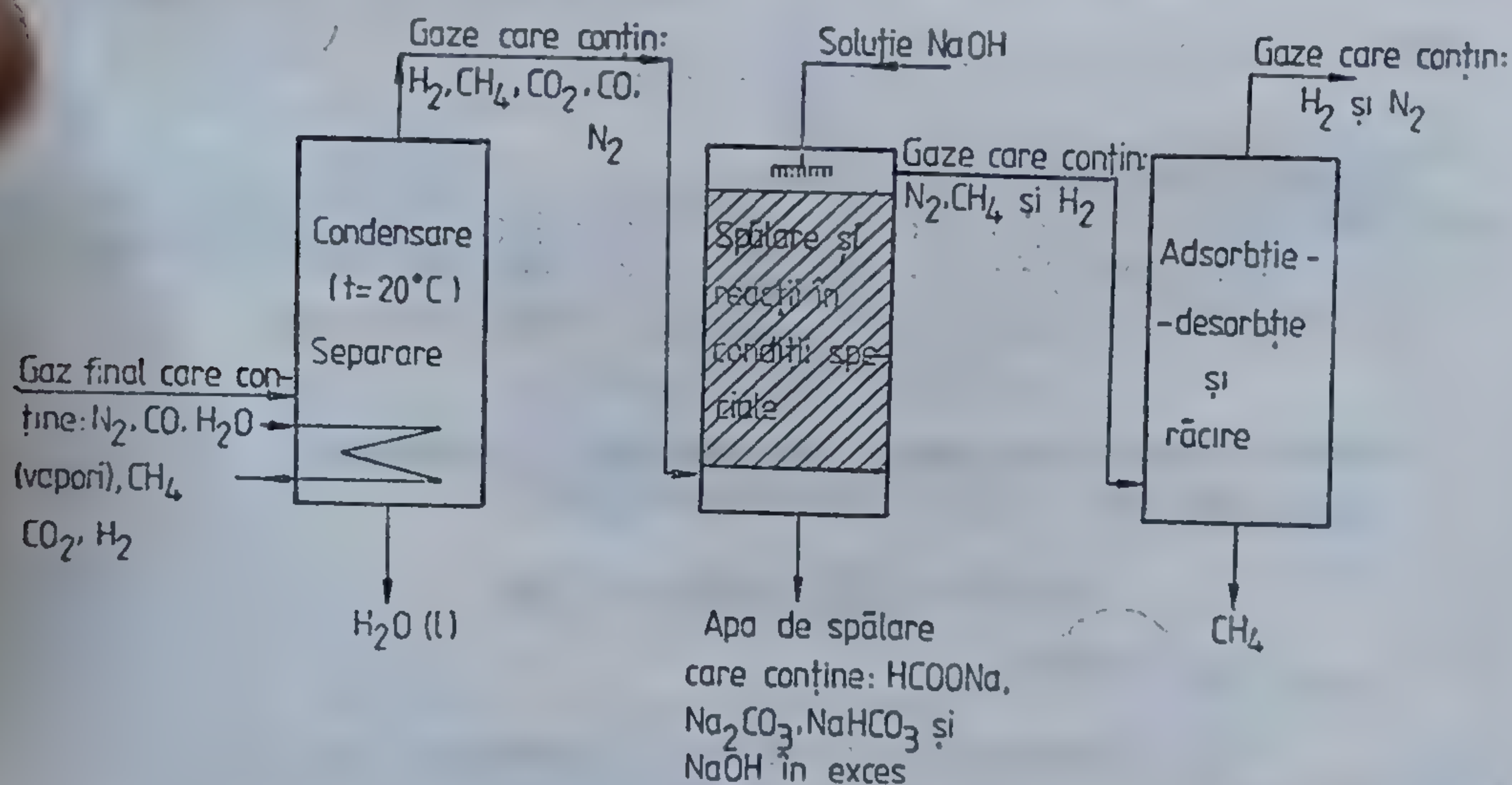
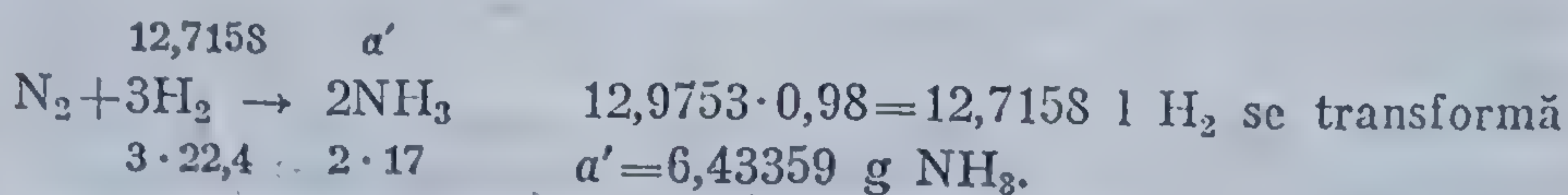


Fig. 2.2. Schema unei instalații de separare a H_2 și N_2 din gazul final care intervine în problema 59.

$\frac{57,866}{100} \cdot 345,625 = 200 \text{ l N}_2$ și $12,9753 \text{ l H}_2$ va conține gazul obținut.

Vom scrie acum ecuația reacției de sinteză a NH_3 ;



Gazul rămas va conține: $0,2595 \text{ l H}_2 + 195,7614 \text{ l N}_2 = 196,0209 \text{ l}$ și va avea compoziția % vol.: $0,132\% \text{ H}_2$ și $99,868\% \text{ N}_2$.

d) $x'_{\text{CH}_4} = \frac{x+y}{100} = 0,9125$.

După răcire gazele inițial și final vor conține:
gaze:

— inițial:	% vol.	% greut.	\bar{M} (g/mol)
volum = 83,673 l	78,049% N_2	78,875% N_2	
	9,756% CH_4	5,634% CH_4	27,7073
	4,878% CO_2	7,746% CO_2	
	4,878% CO	4,93% CO	
	2,438% O_2	2,815% O_2	
— final:	61,069% N_2	72,978% N_2	
volum = 94,755 l	4,198% CO	5,016% CO	23,4316
	10,4% CO_2	19,529% CO_2	
	0,668% CH_4	0,456% CH_4	
	23,664% H_2	2,020% H_2	

% creștere în masă gaz inițial = $\frac{27,7073 - 26,1226}{26,1226} \cdot 100 = 6,0664\%$.

Masa \bar{M} a gazului inițial crește cu $6,0664\%$ în urma răcirii

% creștere în masă gaz final = $\frac{23,4316 - 23,1462}{23,1462} \cdot 100 = 1,233\%$.

Masa \bar{M} a gazului final crește cu $1,233\%$ în urma răcirii.

60. Să se calculeze căldura de formare a metanolului gazos, cunoscând căldura de ardere, în condiții standard a metanolului lichid: $\Delta H_c = -173,64 \text{ kcal/mol}$ și căldura latentă de vaporizare a acestuia $r_v = 275 \text{ cal/g}$.

R: $\Delta H' = -48,56 \text{ kcal/mol}$.

61. Se hidrogenează C_2H_2 în exces mare de acetilenă conform ecuației:



Se fac determinările din tabelul 2.4 pentru stabilirea cineticii de reacție.

Tabelul 2.4. Valori experimentale ale concentrației hidrogenului C_{H_2} (mol/l) la diferite momente τ (min), pentru reacția de saturare a C_2H_2 .

τ , min	0	1	2	3	4	5
C_{H_2} , mol/l	0,2000	0,1875	0,1765	0,1667	0,1579	0,1500

Să se calculeze: a) ordinul parțial al acestei reacții în raport cu hidrogenul; b) de câte ori scade viteza de reacție inițială după 2 ore de reacție; c) care a fost C_{H_2} după o oră de reacție. Indicație: se calculează constanta de viteză k (pentru cele 5 determinări).

R: a) ord. II; b) ~ 81 ; c) 0,04 mol/l.

62. Calculați căldura ΔH de formare a formaldehidei cunoscând următoarele date termochimice:



Scrieți și ecuația termochimică de formare a formaldehidei.

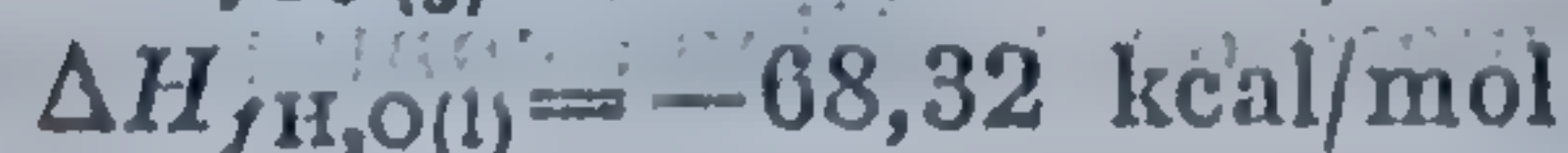
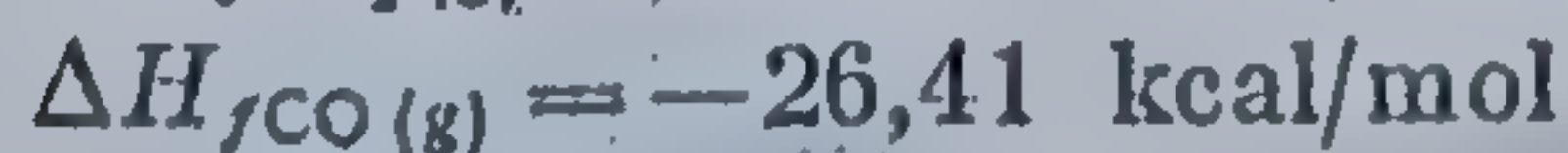
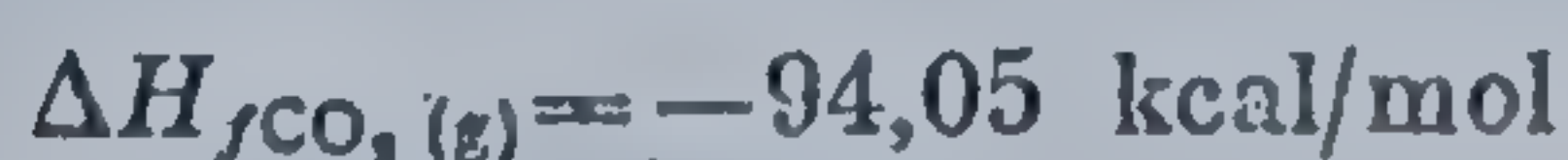
R: $\Delta H = -28,6 \text{ kcal/mol}$; $C + H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow CH_2O + 28,6 \text{ kcal/mol}$.

63. Un amestec binar X ce conține 32,078% (greut.), CO și 84 g hidrocarbură, se arde într-un calorimetru de cupru.

Masa vasului calorimetric este 1,75 kg, acesta conținând 20 l apă, creșterea temperaturii apei în urma arderii fiind $53,26^\circ C$ iar capacitatea calorimetrică a termometrului fiind neglijabilă.

Se cere: a) determinați prin calcul formula hidrocarburii și scrieți izomerii acesteia; b) compoziția (% vol) amestecului X și cantitățile de căldură degajate la arderea unui mol și a unui gram de amestec; c) dacă se adaugă amestecului X, înainte de ardere, o substanță Y cu un atom de O în moleculă și masă molară egală cu a hidrocarburii (din amestecul binar), acesta va conține cu 3,712% O mai mult decât conținea înainte. Care este compoziția (% vol. și % greut.) amestecului nou obținut și cu cât % variază masa și volumul acestuia în urma adăugării substanței Y? Care este formula lui Y? d) care este volumul gazului obținut în urma combustiei amestecului X (după răcire)?

Se dau următoarele date termochimice:



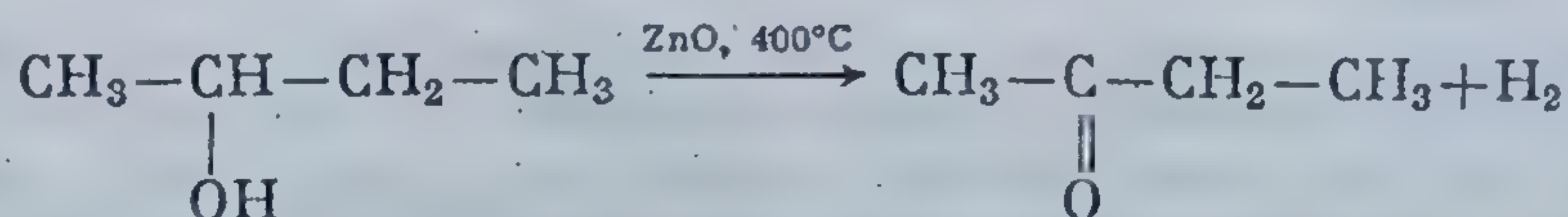
unde s-au notat: ΔH_f — căldură de formare;

ΔH_c — căldură de combustie;

și căldurile specifice ale cuprului ($0,09 \text{ cal/g} \cdot ^\circ C$) și apei ($\approx 1 \text{ cal/g} \cdot ^\circ C$).

R: a) C_4H_8 ; b) 49,376% CO; 50,624% C_4H_8 ; 362,3345 kcal/mol; 8 591,333 cal/g; c) $\text{Y}=\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (metilcetenă); % vol. 33,91% CO; 34,768% C_4H_8 ; 31,321% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; % greut.: 20,417% CO; 41,867% C_4H_8 ; 37,716% $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$; Δ % greut. = 60,555 %; Δ % vol. = 45,606 %; d) 167,171 l CO_2 .

64. La întreprinderea de detergenți DERO Ploiești, alcoolul butilic secundar se dehidrogenează la MEC în prezența catalizatorului ZnO conform următoarei reacții:



Determinați timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) la 400°C , pentru această reacție cunoscând constanta de viteză la această temperatură: $k=6,8 \text{ h}^{-1}$.

R: $\tau_{1/2}=6,115 \text{ min.}$

65. Acidul prusic se obține industrial prin amonoliza oxidativă a metanului la cca. 1000°C în prezența catalizatorului mixt Pt—Rh, reacția fiind însoțită de degajare puternică de căldură. Calculați căldura degajată în urma acestei reacții la 980°C plecând de la căldurile de formare în condiții standard ΔH_f , capacitățile calorice molare C_p pentru reactanți și produși, căldura latentă de vaporizare a apei la 30°C fiind $r_v=583,333 \text{ cal/g}$ (tabelul 2.5).

Tabelul 2.5. Valorile căldurilor de formare în condiții standard ΔH_f , și capacităților calorice molare C_p pentru compușii chimici care intervin în sinteza acidului prusic

Compuși chimici (reactanți și produși)	ΔH_f , kcal/mol	T	C_p , cal/mol·grad
CH_4 (g)	-17,89	$^\circ\text{K}$	$3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3}T - 4,165 \cdot 10^{-6}T^2$
NH_3 (g)	-11,04	$^\circ\text{K}$	$8,04 + 7 \cdot 10^{-4}T + 5,1 \cdot 10^{-6}T^2$
O_2 (g)	—	$^\circ\text{K}$	$6,0954 + 3,25 \cdot 10^{-3}T - 10,171 \cdot 10^{-7}T^2$
HCN (g)	+31,2	$^\circ\text{K}$	$10,13275 + 5,5244 \cdot 10^{-3}T - 0,2611 \cdot 10^{-5}T^2$
H_2O (l)	-68,32	—	—
H_2O (g)	—	$^\circ\text{K}$	$7,1873 + 2,3733 \cdot 10^{-3}T + 2,084 \cdot 10^{-7}T^2$

R: $\Delta H = -141,316 \text{ kcal.}$

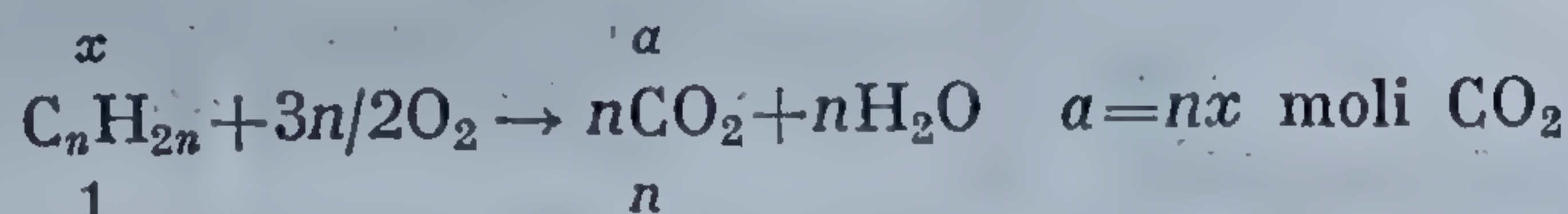
66. Să se determine temperatura la care căldura de reacție în reacția de descompunere termică a hipoazotidei în oxid de azot și oxigen este minimă și să se determine acest minim știind că: $C_{p_{NO_2(g)}} = 7,5 + 0,948 \cdot 10^{-2}T$, produșii de reacție avînd capacități calorice constante și egale cu ale gazelor biatomice $C_{p_{1,2}} = 7$ iar $[C_p] = \text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K}$. Se mai dau căldurile de formare standard: $\Delta H_{f_{NO_2(g)}} = 8,09$ și $\Delta H_{f_{NO(g)}} = 21,06$ iar $[\Delta H_f] = \text{kcal/mol}$.

R: $T = 316,4557^\circ\text{K}$; $\Delta H_{max} = 14,5845 \text{ kcal/mol}$.

67. Prin combustia cu oxigenul stoichiometric, a unui amestec gazos de două substanțe organice nesaturate de mase molare egale, una din ele fiind monooxygenată, se obține un amestec binar care adus în c.n. conține o substanță unică ce cîntărește 220 g. Care sînt formulele substanțelor componente ale amestecului gazos supus combustiei, în cazul cînd conținutul procentual molar în substanța monooxygenată este: a) minim; b) maxim. Să se scrie și izomerii corespunzători acestora.

Rezolvare.

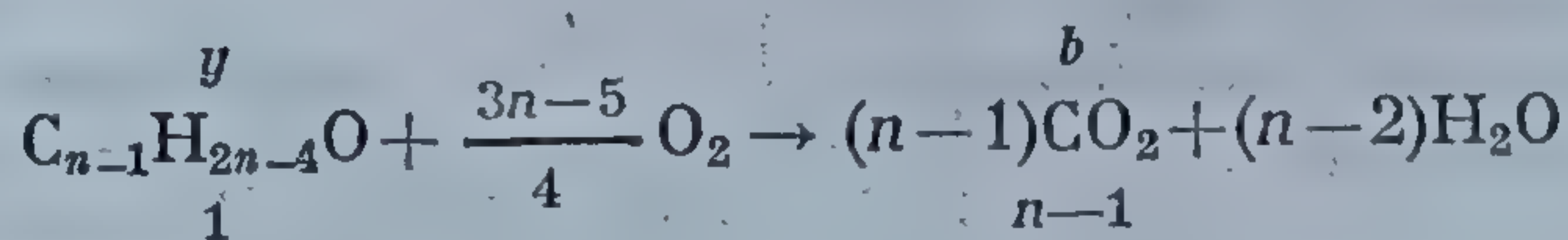
Substanța monooxygenată face parte din clasa cetenelor iar hidrocarbura este o alchenă (vezi problemele nr. 23 și 38). Ecuațiile reacțiilor de ardere vor fi:



Formula cetenei va fi: $C_{n-1}H_xO$.

Scriem relația: $14n = 12n - 12 + x + 16 \Leftrightarrow x = 2n - 4$.

Formula devine: $C_{n-1}H_{2n-4}O$.



$b = (n-1)y$ moli CO_2

$$nx + (n-1)y = \frac{220}{44} = 5 \Leftrightarrow n = \frac{5+y}{x+y} \quad (1)$$

Cazurile care se iau în considerație sînt cele în care $n=3$ și $n=4$ pentru că substanțele sînt gazoase.

Se face discuția relației (1):

I — ptr. $n=3$

$$\frac{5+y}{x+y} = 3$$

II — ptr. $n=4$

$$\frac{5+y}{x+y} = 4$$

$$x = 1,667 - 0,667y$$

moli amestec =

$$1,667 - 0,667y \text{ moli } C_3H_6$$

$$y \text{ moli } C_2H_2O$$

$$\text{Total} = 1,667 + 0,333y \text{ moli}$$

$$x = 1,25 - 0,75y$$

moli amestec =

$$1,25 - 0,75y \text{ moli } C_4H_8$$

$$y \text{ moli } C_3H_4O$$

$$\text{Total} = 1,25 + 0,25y \text{ moli}$$

$$\%C_2H_2O = y_1 = \frac{y}{1,667 + 0,333y}; \quad \%C_3H_4O = y_2 = \frac{y}{1,25 + 0,25y}$$

1. Dacă: $1,667 + 0,333y < 1,25 + 0,25y \Rightarrow y < -5$ ceea ce este imposibil.

2. Dacă: $1,667 + 0,333y > 1,25 + 0,25y \Rightarrow y > -5$ posibil ($y > 0$).

A doua ipoteză este deci valabilă $\Rightarrow \%y_1 < \%y_2$
 $n=3 \quad n=4$

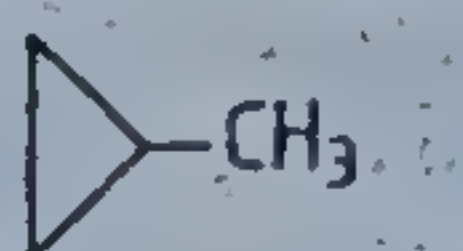
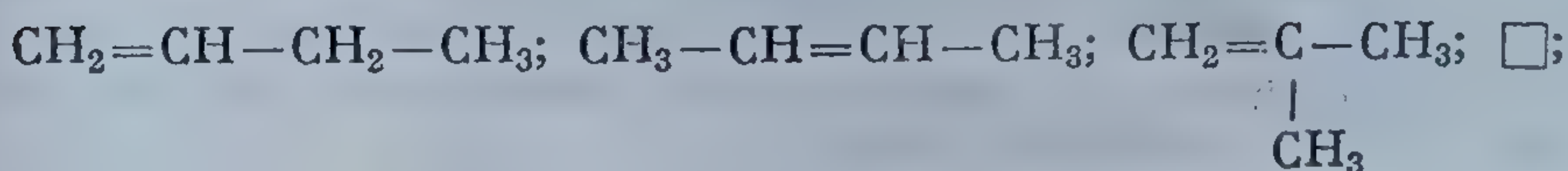
a) Procentul minim de substanță monooxygenată este în cazul I cînd $n=3$. Formulele substanțelor organice componente ale amestecului sînt în acest caz: C_3H_6 și C_2H_2O , iar formulele structurale:



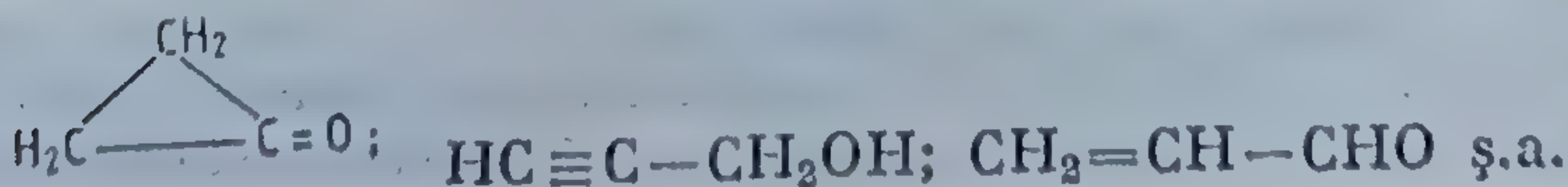
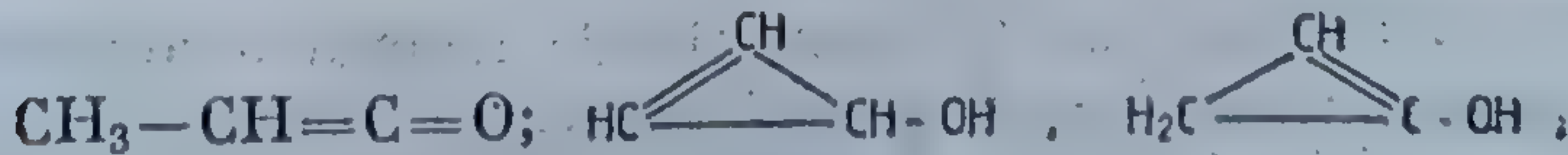
b) Procentul maxim de substanță monooxygenată este în cazul II cînd $n=4$. Formulele substanțelor vor fi:

C_4H_8 și C_3H_4O iar formulele structurale:

— hidrocarbura:



— substanța monooxygenată:



68. În laborator se obține un amestec care conține două substanțe în stare de vapori (de mase molare egale); greutatea (în grame) și volumul (în litri) amestecului fiind egale între ele în valoare absolută. Prima substanță are formula C_3H_8O , iar a doua de gradul de nesaturare 1 și suma atomilor de C și O din moleculă 4. Știind că numărul legăturilor C—O din moleculele celor două substanțe sînt primii doi termeni ai progresiei aritmetice de rație 2 și că amestecul conține 40% oxigen, să se determine: a) formulele celor două substanțe și temperatura ($^{\circ}C$) la care se găsește amestecul; b) compoziția (% moli și % greut.) amestecului.

R: a) alcool *n* sau *i* propilic; acid acetic; $458,707^{\circ}C$; b) % moli = % greut.: 50% alcool și 50% acid.

69. Un amestec gazos A la temperatura de $200^{\circ}C$ de eter metilic și etilamină se descompune termic la temperaturi înalte, obținîndu-se amestecul gazos B care are un volum cu 133, (3)% mai mare. B prin ardere cu oxigen dă C format din dioxizi și apă, care se trece prin soluție de KOH 10%, reacția fiind totală. Soluția obținută se evaporă pînă la sec cînd se obține un reziduu anhidru care cîntărește 1,014 kg. Se cere: a) masa și volumul lui A la o presiune (mm Hg) egală în valoare cu temperatura absolută; b) compozițiile (% moli și % greut.) amestecurilor A, B și C; c) masa inițială, creșterea procentuală (% greut. și % moli) a acesteia și variația concentrației procentuale și procentuale molare (în K^+ %) a soluției de KOH după absorbție.

R: a) 136 g; 186,96 l; b) A: % moli: 33,333% $(CH_3)_2O$; 66,667% $C_2H_5NH_2$; % greut.: 33,824% $(CH_3)_2O$; 66,176% $C_2H_5NH_2$; B: % moli: 14,286% CH_4 ; 14,286% CO ; 14,286% H_2 ; 28,571% C_2H_4 ; 28,571% NH_3 ; % greut.: 11,765% CH_4 ; 20,588% CO ; 1,47% H_2 ; 41,176% C_2H_4 ; 25% NH_3 ; C: % moli: 35,294% CO_2 ; 11,765% NO_2 ; 52,941% H_2O ; % greut.: 50,965% CO_2 ; 17,761% NO_2 ; 31,274% H_2O ; c) 7,84 kg; $\Delta\%$ (sol.) = 6,607% (greut.); $\Delta\%$ (sol.) = 1,724% (moli); $\Delta\%$ (K^+) = 0,431% (greut.); $\Delta\%$ (K^+) = 0,0582% (moli).

70. Într-o incintă are loc o reacție reversibilă cu $\Delta n = 0$ și $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, la echilibru concentrația produsului în amestecul gazos obținut fiind 2 moli/l. Care a fost randamentul reacției?

R: $\eta = 38,462\%$.

71. Gazul provenit de la instalația de sinteză a amoniacului cu exces de hidrogen, după conversie și separarea totală a NH_3 conține (% vol.): 15% CO_2 ; 18% CO ; 0,5% CH_4 ; 0,7% Ar; 1,5% N_2 . Acesta se trece printr-o coloană de absorbție cu umplutură în care vine în contact cu cantitatea de soluție de NaOH stoichiometric necesară pentru absorbția totală a CO_2 . Se constată că gazul care părăsește coloana mai conține

5% (greut.) CO_2 , hidroxidul din soluție consumându-se în totalitate. Se cere: a) care este compoziția (% greut. și % moli) gazului ce părăsește coloana și cu cât (%) scade volumul și masa gazului inițial la trecerea prin coloana de absorbție? b) care a fost randamentul reacției de sinteză a NH_3 , dacă volumul gazului supus conversiei a fost 200 l. Care a fost compoziția (% vol.) gazului folosit la sinteză; c) ținând cont de pct. b) să se determine masa și compoziția (% moli și % greut.) sării rezultate prin cristalizare și separare totală din soluția obținută după absorbție.

R: a) % vol.: 0,946% CO_2 ; 19,485% CO ; 0,594% CH_4 ; 0,831% Ar ; 1,7814% N_2 ; 76,36% H_2 ; % greut.: 5% CO_2 , 65,529% CO ; 1,141% CH_4 ; 3,995% Ar ; 5,991% N_2 ; 18,344% H_2 ; $\Delta\%$ (vol.) = 15,797%; % vol. 7,5% CO_2 ; 9% CO ; 0,25% CH_4 ; 13,25% N_2 ; 69,65% H_2 ; c) 186,1837 g; % moli: 89,914% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 10,086% HCOONa ; % greut: 97,402% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 2,598% HCOONa .

72. O instalație cu funcționare continuă produce sulfocloruri de pentil cu un debit de 10 kg/h, folosind un gaz care conține 20% greut. SO_2 luându-se un exces de 100% SO_2 pur față de cantitatea de Cl_2 care este considerat reactant limitativ. Gradul de transformare în sulfocloruri este 90%, restul de 10% fiind produși secundari lichizi de reacție, clorul consumându-se integral. O parte din gazele reziduale este îmbogățită în SO_2 , pînă la 20% cu un gaz conținând 30% greut. SO_2 , restul evacuându-se. Determinați: a) debitul de Cl_2 și de gaze cu 30% greut. SO_2 ; b) debitul de gaze reziduale evacuate și recirculate.

Indicație: schema instalației de obținere a sulfoclorurilor de pentil este prezentată în figura 2.3.

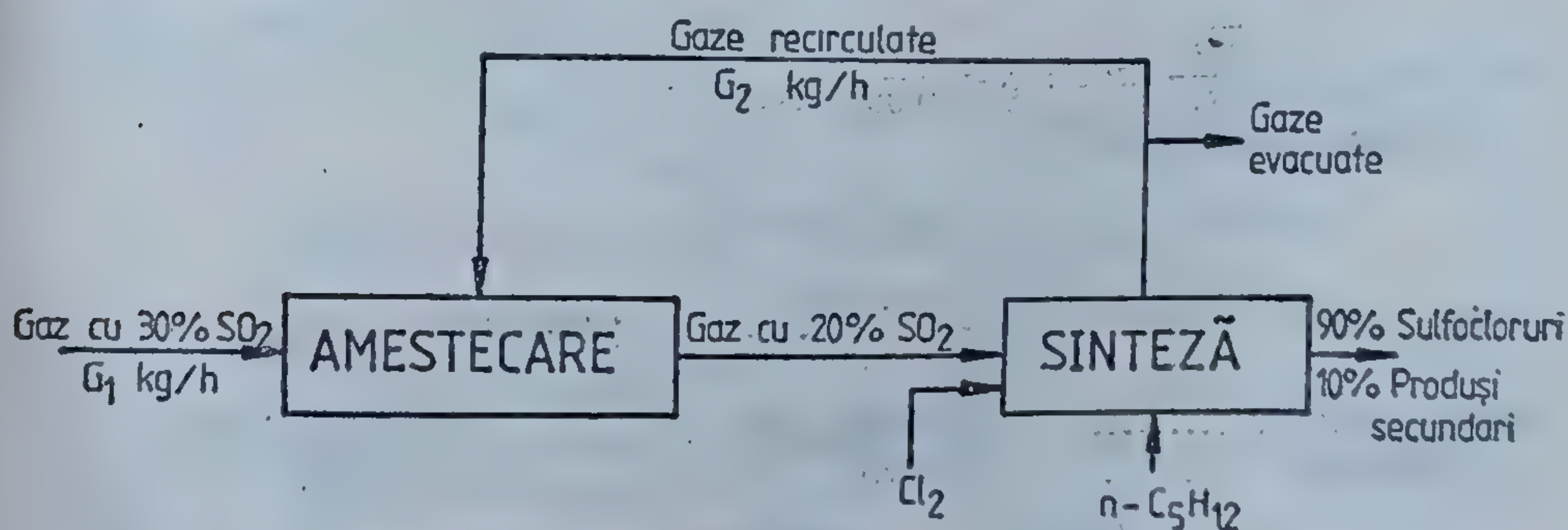


Fig. 2.3. Schema de flux a unei instalații de obținere a sulfoclorurilor de pentil.

R: a) 4,627 kg Cl_2 /h; 18,4238 kg gaze/h; b) 37,9551 kg gaze evac./h; 23,285 kg gaze recirc./h.

2.2.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. Prima metodă.

Se află mai întâi compoziția (% vol.) sau (% moli) amestecului gazos. Considerăm 100 g amestec gazos. Aflăm numărul de moli din fiecare componentă:

$$\text{moli CO}_2 = \frac{25}{44} = 0,568 \text{ moli}$$

$$\text{moli N}_2 = \frac{20}{28} = 0,7143 \text{ moli}$$

$$\text{moli CH}_4 = \frac{55}{16} = 3,4375 \text{ moli}$$

$$\text{Total} = 4,7198 \text{ moli}$$

$$\% \text{ vol. CO}_2 = \frac{0,568}{4,7198} \cdot 100 = 12,034 \%$$

$$\% \text{N}_2 = 15,134 \% \text{ vol.}; \% \text{CH}_4 = 72,832 \% \text{ vol.}$$

Compoziția % moli este egală cu compoziția % vol. pentru orice amestec gazos.

Aflăm masa molară medie a gazului:

$$\bar{M} = \frac{12,034}{100} \cdot 44 + \frac{15,134}{100} \cdot 28 + \frac{72,832}{100} \cdot 16 = 5,295 + 4,2375 + 11,653 = 21,1855.$$

Din ecuația de stare a gazelor ideale:

$$pV = \frac{m}{\bar{M}} RT \text{ obținem: } p = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{\bar{M}} \text{ sau: } p = \bar{p} \frac{RT}{\bar{M}}$$

$$\text{de unde: } \bar{p} = \frac{\bar{M}P}{RT} \text{ deci: } \bar{p} = \frac{21,1855 \cdot 6}{0,082 \cdot 300} \cong 5,17 \text{ g/l.}$$

A doua metodă

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

$$\frac{1 \cdot V_0}{273} = \frac{6 \cdot 200}{300} \Rightarrow V_0 = 1\,092 \text{ l}$$

100 g amestec 4,7198 moli 4,7198 · 22,4 l
x g amestec a moli 1 092 l

$$x = \frac{1\,092 \cdot 100}{4,7198 \cdot 22,4} = 1\,032,883 \text{ g; } a = 48,75 \text{ moli}$$

$$m = 1\,032,883 \text{ g}$$

$$\bar{p} = \frac{m}{V} = \frac{1\,032,883}{200} \cong 5,17 \text{ g/l.}$$

b) În urma combustiei cu aer arde tot CH_4 deci acesta nu se mai regăsește în amestecul final. Ecuația reacției este:



$$48,75 \text{ moli amestec conțin: } \begin{cases} \frac{12,034}{100} \cdot 48,75 = 5,8666 \text{ moli CO}_2 \\ 7,3778 \text{ moli N}_2 \\ 35,5056 \text{ moli CH}_4 \end{cases}$$

Moli O_2 folosit în arderea $\text{CH}_4 = 2 \cdot 35,5056 = 71,0112$ moli.

Moli aer necesar arderii $= 71,0112 \times 5 = 355,056$ moli aer.

Moli aer introdus pentru ardere:

$$\frac{102}{100} = \frac{y}{355,056} \Rightarrow y = 362,157 \text{ moli aer ce conțin: } \begin{cases} 72,4314 \text{ moli O}_2 \\ 289,7256 \text{ moli N}_2 \end{cases}$$

Moli O_2 rămas în amestec după ardere $= 72,4314 - 71,0112 = 1,4202$ moli.

Din ardere vor rezulta: 35,5056 moli CO_2 și 71,0112 moli H_2O (vap.).

Amestecul final conține:

- moli $\text{N}_2 = 7,3778 + 289,7256 = 297,1034$ moli
- moli $\text{CO}_2 = 5,8666 + 35,5056 = 41,3722$ moli
- moli $\text{H}_2\text{O} = 71,0112$ moli
- moli $\text{O}_2 = 1,4202$ moli

Total moli amestec $= 410,907$ moli.

Compoziția (% moli) amestecului va fi:

$$\% \text{N}_2 = \frac{297,1034}{410,907} \cdot 100 = 72,304\%$$

$$\% \text{CO}_2 = 10,068\%; \quad \% \text{H}_2\text{O} = 17,282\%; \quad \% \text{O}_2 = 0,346\%$$

$$pV = nRT; \quad p \cdot 200 = 410,907 \cdot 0,082 \cdot 1073 \Rightarrow p = 180,77 \text{ atm, respectiv } p = 180,77 \cdot 760 = 1,37 \cdot 10^5 \text{ mmHg.}$$

$$\bar{M} = \frac{72,304}{100} \cdot 28 + \frac{10,068}{100} \cdot 44 + \frac{17,282}{100} \cdot 18 + \frac{0,346}{100} \cdot 32 = 27,896$$

$$\bar{p} = \frac{\bar{M}p}{RT}; \quad \bar{p} = \frac{27,896 \cdot 180,77}{0,082 \cdot 1073} = 57,3132 \text{ g/l.}$$

2. I. Dacă amestecul este echimasic el va conține 100 g aer și 100 g NH_3 adică: $23,4 \text{ g O}_2 + 76,6 \text{ g N}_2 + 100 \text{ g NH}_3 = 200 \text{ g.}$

Compoziția % greut. va fi: $\frac{23,4}{200} \cdot 100 = 11,7\% \text{ O}_2$; $38,3\% \text{ N}_2$; $50\% \text{ NH}_3$.

Compoziția % vol. se află la fel ca în problema 1 — prima metodă.

II. Se iau volume egale de câte 100 l aer și NH_3 .

Se află compoziția % vol. a aerului: $21,0917\% \text{ O}_2$ și $78,9083\% \text{ N}_2$. 200 l amestec vor conține: $21,0917 \text{ l O}_2$, $78,9083 \text{ l N}_2$ și 100 l NH_3 .

Compoziția (% vol.) amestecului va fi: $(21,0917/200) \cdot 100 = 10,546\% \text{ O}_2$; $39,454\% \text{ N}_2$; $50\% \text{ NH}_3$.

Compoziția % vol. se transformă în compoziție % greutate.

$$\text{Se află } \bar{M} = \frac{10,546}{100} \cdot 32 + \frac{39,454}{100} \cdot 28 + \frac{50}{100} \cdot 17 = 3,3747 + 11,0471 + 8,5 = 22,9218$$

$$\% \text{O}_2 = \frac{3,3747}{22,9218} \cdot 100 = 14,723\%; \quad \% \text{N}_2 = 48,195\%; \quad 37,082\% \text{ NH}_3.$$

3. Se iau 100 vol. din CO_2 -ul de puritate 98% . Acesta conține 98 vol. CO_2 pur. Volumul CO_2 -ului de puritate 20% va fi: $98 \cdot \frac{100}{20} = 490 \text{ vol.}$

Raport volumic $= 100/490 = 0,20408$.

Conținutul în CO_2 în gazul final $= [(98 + 98)/(100 + 490)] \cdot 100 = 33,22\%$.

4. Notatii: x — % vol. NH_3 în amestecul A
 y — % vol. N_2 în amestecul A.

$$\text{Se formează sistemul: } \begin{cases} 70 + 6 + x + y = 100 \\ \frac{\frac{70}{100} \cdot 44 + \frac{6}{100} \cdot 32 + \frac{x}{100} \cdot 17 + \frac{y}{100} \cdot 28}{\frac{x}{100} \cdot 17} = \frac{7,219}{100} \end{cases}$$

Soluția sistemului este: $x = 16$ și $y = 8$.

Pt B se lucrează analog notîndu-se de data aceasta cu: a — % mol CO_2 și scriind relația:

$$\frac{\frac{14}{16} + \frac{15}{28} + \frac{a}{44} + \frac{71-a}{42}}{\frac{a}{44}} = \frac{48,025}{100} \Rightarrow a = 64,075.$$

Se calculează \bar{M}_B și $\rho_B = \bar{M}_B/22,4 = 32,983/22,4 = 1,4725 \text{ g/l.}$

Masa amestec $B = 50 \cdot 1,4725 = 73,625 \text{ kg}$.

Raport masic $A : B = 200 : 73,625 = 2,7165 : 1$.

Analog se calculează $\bar{M}_{am. final}$, $\bar{\rho}_{am. final} = 1,62 \text{ g/l}$, iar $V_{am. final} = 273,625 / 1,62 = 168,904 \text{ m}^3$.

Raportul volumic $A : B = 118,904 : 50 = 2,378 : 1$.

5. Considerăm că amestecul conține câte un mol din fiecare alcan. Vom putea scrie:

Masa molară $16, 16+14, 16+2 \cdot 14, \dots, 16+14(n-1)$

Termenul $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$
progresiei

$$S_n = \frac{(a_1 + a_n) \cdot n}{2}$$

$$S_n = \frac{[16 + 14(n-1) + 16] \cdot n}{2} = n(7n + 9)$$

Masa amestecului va fi deci: $n(7n + 9)$.

Compoziția % greut. va fi:

$$\%CH_4 = \frac{16}{n(7n + 9)} \cdot 100$$

$$\%C_2H_6 = \frac{30}{n(7n + 9)} \cdot 100$$

$$\% \text{ alcan cu } n_i \text{ atomi de C în moleculă} = \frac{14n_i + 2}{n(7n + 9)} \cdot 100 \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

6. Aflăm $\bar{M} = 55,52$.

Notăm cu x — kg H_2O /kg gaz uscat.

Calculăm pe x :

$$x = \frac{M_{H_2O}}{\bar{M}} \cdot \frac{p_s}{p - p_s} = \frac{18}{55,52} \cdot \frac{2,357}{30 - 2,357} = 0,0276 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg gaz uscat}}$$

Masa gazului saturat cu vapori de apă G_s :

$$G_s = 1 + x = 1 + 0,0276 = 1,0276 \text{ kg}.$$

Moli gaz conținuți într-un kg gaz: $n = \frac{1000}{55,52} = 18,0115 \text{ moli}$.

$$\text{Moli } SO_2 \text{ într-un kg gaz uscat: } n_{SO_2} = \frac{x_{SO_2}}{100} \cdot n = \frac{75}{100} \cdot 18,0115 = 13,5086 \text{ moli}.$$

Masa SO_2 dintr-un kg gaz uscat: G_{SO_2} ; $G_{\text{SO}_2} = M_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{SO}_2} = 13,5086 \cdot 64 = 864,5533 \text{ g} = 0,8645 \text{ kg}$.

Procentul de SO_2 din gazul umed este: $m_{\text{SO}_2} = \frac{G_{\text{SO}_2}}{G_g} \cdot 100 = 84,133\%$.



$$\% \text{ vol. } \text{N}_2 = (1/7) \cdot 100 = 14,286\%$$

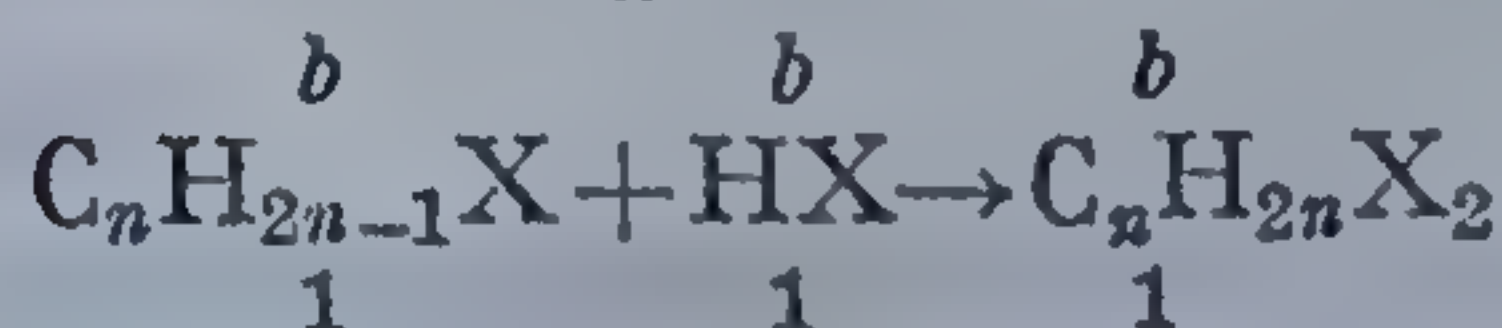
b) 100 l gaze $\frac{14,286}{22,4} \cdot 32 \text{ g } \text{O}_2$

a 15 g O_2

$a = 73,4985 \text{ l gaze în c.n.}$

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1}; \quad \frac{1 \cdot 73,4985}{273} = \frac{5 V_1}{1053} \Rightarrow V_1 = 56,6988 \text{ l.}$$

9. Ecuatiile reacțiilor sînt:



Amestecul final va conține:

$$\left\{ \begin{array}{ll} x - a - b & \text{moli HX} \\ x - a & \text{moli } \text{C}_n\text{H}_{2n-2} \\ a - b & \text{moli } \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{X} \\ b & \text{moli } \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2 \end{array} \right.$$

$$\text{Total} = 2x - (a + b) \text{ moli}$$

$$2x - (a + b) = 5,294$$

$$\frac{2,8334}{1,5} = \frac{2x}{5,294} \Rightarrow x = 5 \text{ moli.}$$

Compusul greu este HBr (HF, HCl și HI nu corespunde problemei).
Vom calcula masa moleculară:

$$0,5(14n - 2) + 0,5 \cdot 81 = 0,747 \cdot 81 \Rightarrow n = 3$$

Alchina va fi: C_3H_4 (propină) iar hidracidul HBr.

$$\frac{60}{100} = \frac{a}{x} \Rightarrow a = 3 \text{ moli}; \quad \frac{94,118}{100} = \frac{a + b}{x} \Rightarrow b = 1,706 \text{ moli}$$

10. $M = \rho \frac{RT}{P} = \frac{2,6947 \cdot 0,082 \cdot 353}{1} = 78.$

Subst. este C_6H_6 .

$$11. \frac{V}{m} = 0,3 \text{ l/g}; \quad \frac{V}{10} = 0,3 \Rightarrow V = 3 \text{ l.}$$

$$pV = \frac{m}{M} \cdot RT; \quad 2 \cdot 3 = \frac{10}{M} \cdot 0,082 \cdot 351 \Rightarrow M \approx 48.$$

Gazul este O_3 . Densitatea ρ se calculează astfel:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ g} \dots\dots\dots 0,3 \text{ l} \\ \rho \dots\dots\dots 1 \text{ l} \end{array} \quad \rho = \frac{1}{0,3} = 3,3 \text{ g/l}$$

$$12. \frac{p_1 V}{T_1} = \frac{p \cdot 2V}{T_2} = \frac{p_2 \cdot V}{T_3}$$

$$\frac{5}{313} = \frac{2 \cdot p}{546} \Rightarrow p = 4,361 \text{ atm}$$

$$\frac{5}{313} = \frac{8}{T_2} \Rightarrow T_2 = 500,8^\circ \text{K} \sim 228^\circ \text{C}$$

$$\frac{4,361}{T} = \frac{5}{313} \Rightarrow T \approx 273^\circ \text{K} = 0^\circ \text{C.}$$

13. a) Amestecul va conține:

Gazele recuperate + vol. HX rămas
care conțin:

8 volume alchină

$a = 8$ volume HX

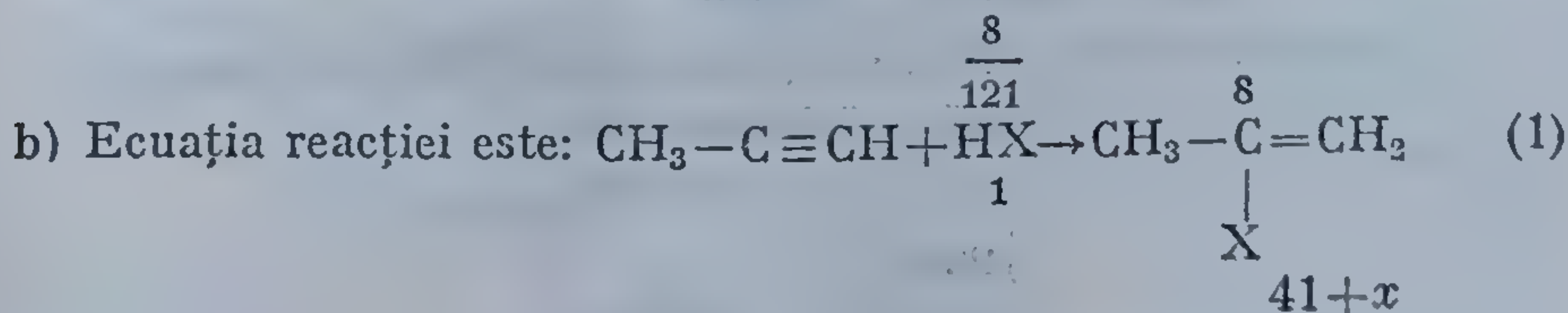
84 volume alte gaze

Gazele recuperate care conțin:

$b = 16$ volume alchină

84 volume alte gaze

Alchina nesimetrică cu nr. minim de atomi de C în moleculă este propina: $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$

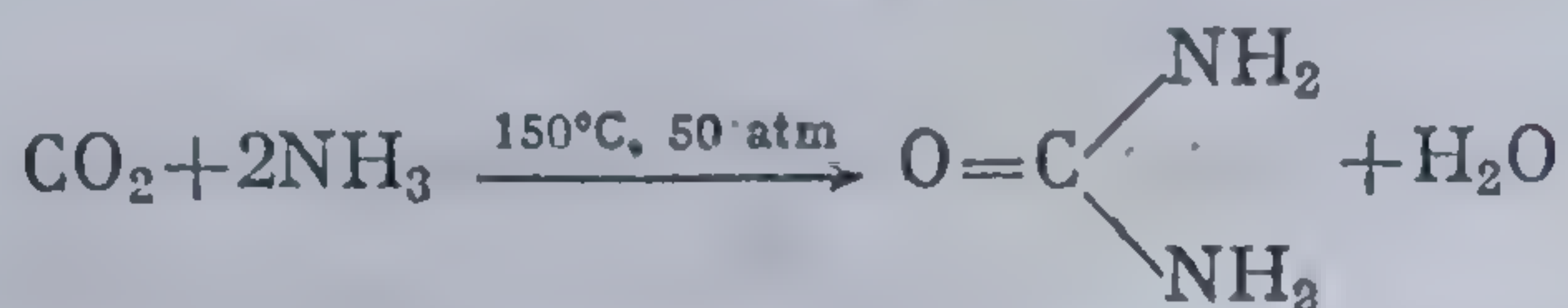


$$\frac{a}{ab-7} = \frac{8}{8 \cdot 16-7} = \frac{8}{121}$$

Din ec. (1) rezultă proporția: $\frac{8}{121} = \frac{8}{41+x} \Rightarrow x = 80$

de unde rezultă $\text{X} = \text{Br}$; 1 gaze recuperate $= \frac{8}{121} \cdot 2 \cdot \frac{100}{16} = 0,826 \text{ l.}$

14. a) Ecuația reacției de sinteză a ureei este:



Folosind ecuația: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$; $\frac{50 \cdot V_1}{423} = \frac{1 \cdot V_2}{293} \Rightarrow V_2 = 34,63357 V_1$.

Deci: $a = 34,63357 V_1 - V_1 = 33,63357 V_1$.

Aflăm volumul unui mol de gaz la 20°C : $V = \frac{22,4 \cdot 293}{273} = 24,041 \text{ l.}$

Dacă notăm cu x — nr. de moli de CO_2 care reacționează, volumul gazelor rămase după sinteză (măsurat la 20°C și 1 atm.) este: $\text{vol.} = 34,63357 V_1 - 3x \cdot 24,041 = 0,1a = 0,1 \cdot 33,63357 V_1 \Rightarrow x = 0,433568 V_1$

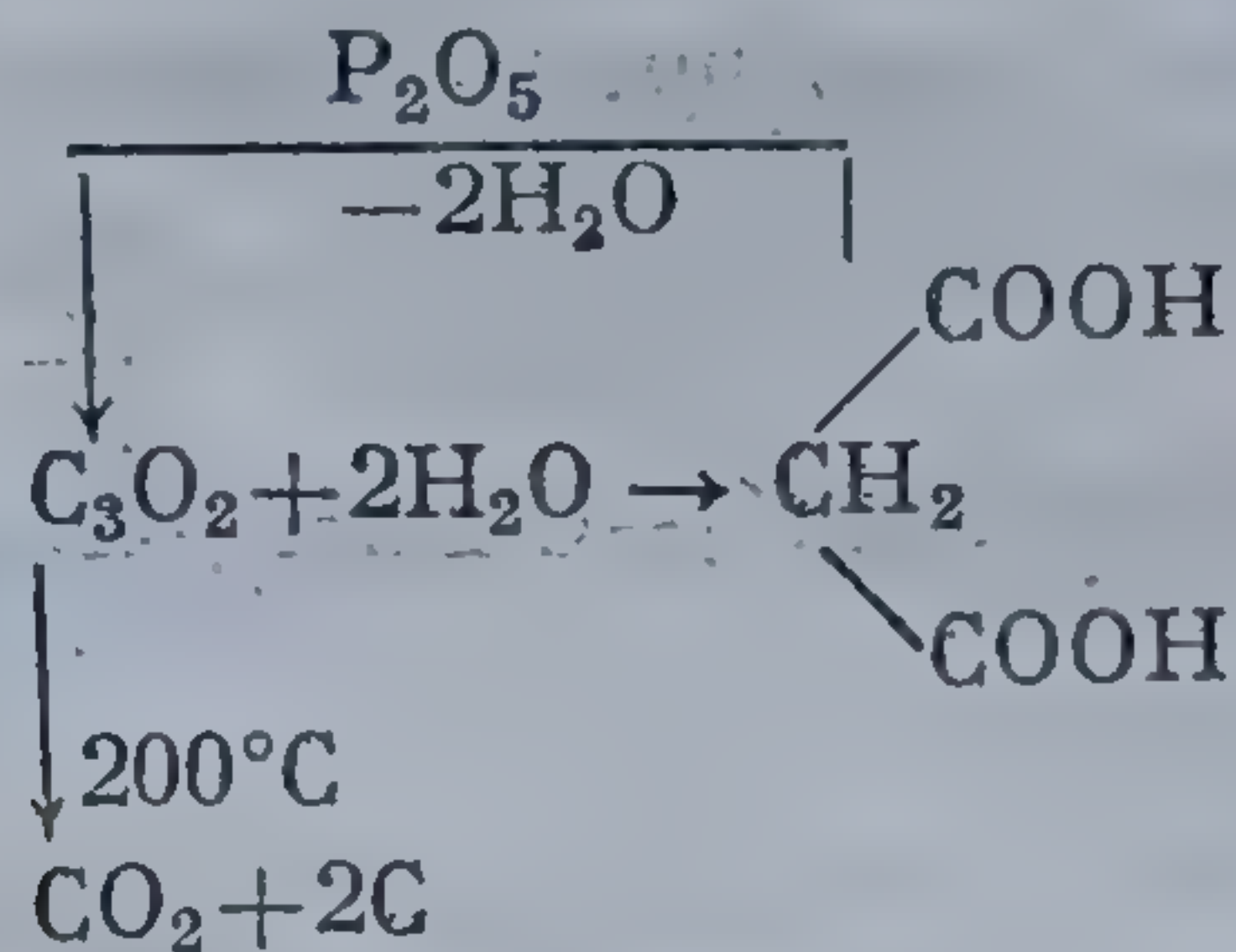
$$\eta = \frac{0,433568 V_1 \cdot 3 \cdot 24,041}{34,63357 \cdot V_1} \cdot 100 = 90,289 \%$$

b) Gazele vor avea aceeași compoziție ca mai înainte (cristalizarea nu influențează asupra compoziției).

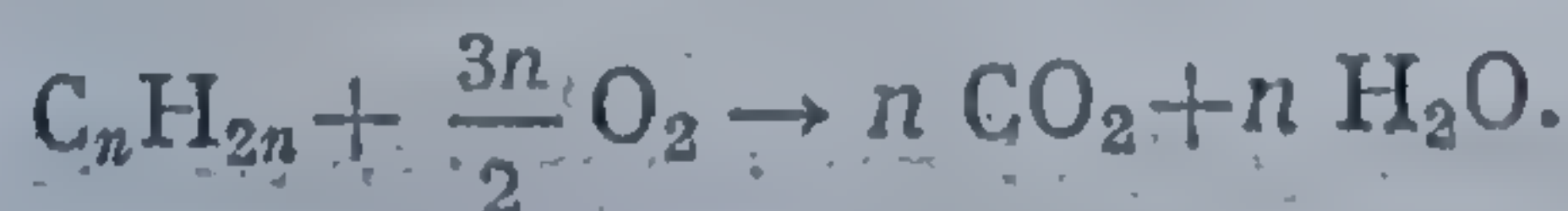
c) Din amestecul echimolar de uree și apă s-au recuperat $0,7 m$ moli uree. În soluție vor rămâne: $0,3 m$ moli uree + m moli apă = $1,3 m$ moli soluție.

16. De fiecare dată se află masa molară medie a gazului \bar{M} care trebuie să fie egală cu masele molare ale gazelor componente ale amestecului echimolar.

18.



19. Ecuația reacției de combustie este:



Amestecul gazos rezultat la combustia unui mol de hidrocarbură conține:

înainte de răcire:

$$(n \text{ moli } \text{CO}_2 + n \text{ moli } \text{H}_2\text{O} + 4 \cdot \frac{3n}{2} \text{ moli } \text{N}_2) \cdot 22,4 = 179,2n \text{ l};$$

– după răcire:

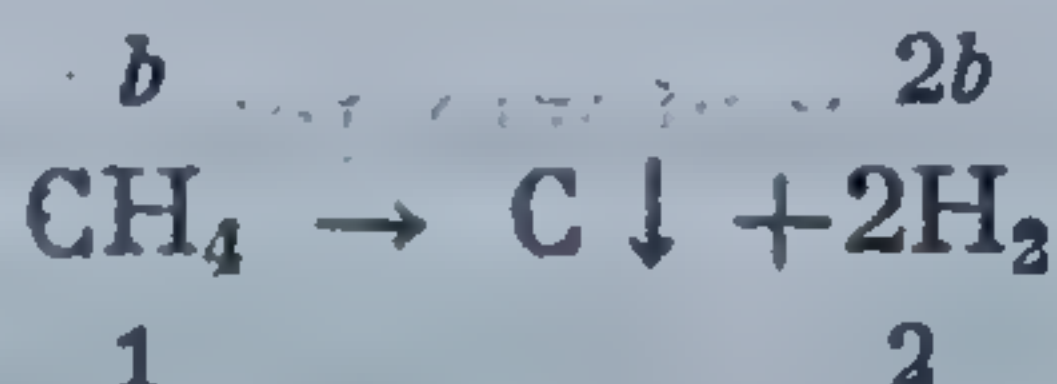
$$(n \text{ moli } \text{CO}_2 + 4 \cdot \frac{3n}{2} \text{ moli } \text{N}_2) \cdot 22,4 = 156,8n \text{ l}$$

$$179,2n - 156,8n = 22,4n \text{ l}$$

$$\begin{array}{l} 179,2n \text{ l} \dots\dots\dots \text{scade cu} \dots\dots\dots 22,4n \text{ l} \\ 100 \dots\dots\dots x, \end{array}$$

$$x = 12,5\%.$$

20. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$2,974 \cdot 3 + 2b = 95,167 \Rightarrow b = 43,1225 \text{ moli } \text{CH}_4$$

$$\text{CH}_4 \text{ introdus} = 1,859 + 2,974 \cdot 2 + 43,1225 = 50,9295$$

$$\text{Conversia} = \frac{49,0705}{50,9295} \cdot 100 = 96,35\%.$$

$$\text{Randamentul} = \frac{2,974 \cdot 2}{50,9295} \cdot 100 = 11,679\%.$$

Analog se rezolvă b) și c).

22. Notăm formulele oxizilor: A_2O_x $M = 2a + 16x$
 A_2O_y $N = 2a + 16y.$

Exprimăm fracțiile molare și masice ale oxizilor în amestec:

$$\begin{cases} 0,512 = \frac{0,4M}{0,4M + 0,6N} \\ 0,488 = \frac{0,6N}{0,4M + 0,6N} \end{cases}$$

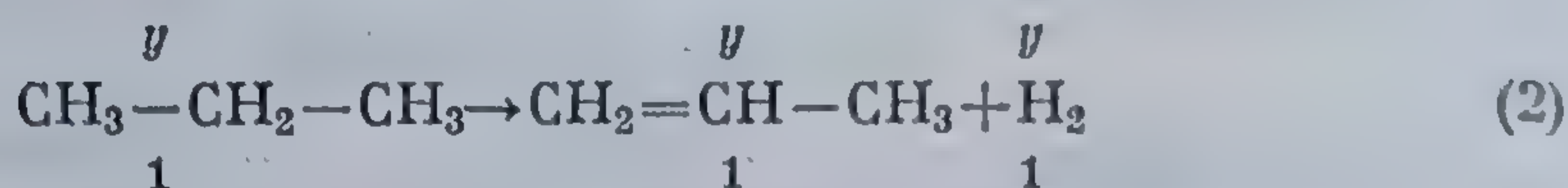
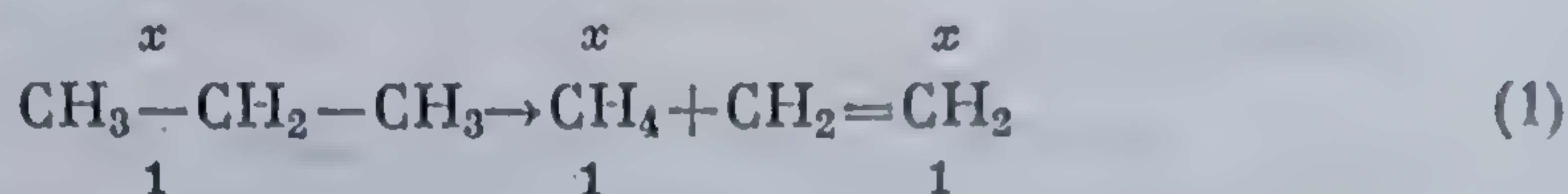
de aici rezultă: $M = 1,575N$ sau $2a + 16x = 1,575(2a + 16y)$
 în urma discuției rezultă: $x = 2$; $y = 1$; $a = 6$

$$M = 2 \cdot 6 + 16 \cdot 2 = 44 \text{ iar } N = 2 \cdot 6 + 16 \cdot 1 = 28.$$

Gazele vor fi: CO_2 și CO .

24. a) Singura hidrocarbură care la descompunere termică dă trei hidrocarburi este propanul (C_3H_8).

Ecuatiile reacțiilor de descompunere termică sînt:



b) $pV = nRT$

$$1,7 \cdot V = \frac{V+x+y}{22,4} \cdot 0,082 \cdot 273 \Rightarrow x+y=0,7V.$$

$$\% C_3H_8 \text{ descompus} = \frac{0,7V}{V} \cdot 100 = 70\%.$$

La descompunere totală conform reacțiilor (1) și (2) volumul final

va fi:
$$2V \cdot \frac{x}{x+y} + 2V \frac{y}{x+y} = 2V.$$

Ecuatia generală a gazelor ideale se va scrie:

$$p_f \cdot V = \frac{2V}{22,4} \cdot 0,082 \cdot 273 \Rightarrow p_f = 2 \text{ atm.}$$

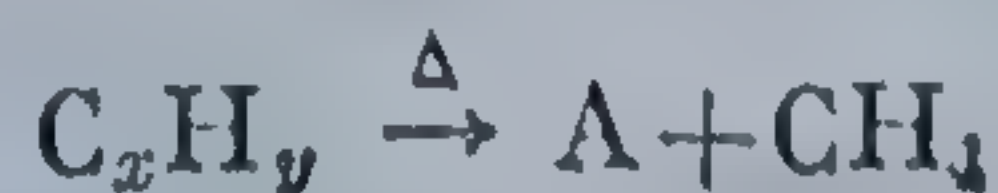
25. a) Notăm: a — moli hidrocarbură B de formulă C_xH_y
 b — moli CH_4 .

Exprimăm ecuația de stare a gazelor ideale pentru amestecurile: inițial ($a+b$ moli) și final ($2a+b$ moli):

$$\begin{cases} 1,9365 \cdot 12 = (a+b) 0,082 \cdot 288 \\ 2,889 \cdot 12 = (2a+b) \cdot 0,082 \cdot 288 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a+b=0,984 \\ 2a+b=1,468 \end{cases} \text{ sistem}$$

care are soluția: $a=0,484$ moli C_xH_y și $b=0,5$ moli CH_4 .

Ecuatia reacției din care rezultă hidrocarbura A este:



Se mai poate scrie: $C_xH_y \xrightarrow{\Delta} C_{x-1}H_{y-4} + CH_4$.

A are deci formula: $C_{x-1}H_{y-4}$.

b) Pentru a determina formula lui B exprimăm procentul de A în gaze:

$$\frac{56,354}{100} = \frac{0,484(12x-12+y-4)}{0,484 \cdot 16 + 0,5 \cdot 16 + 0,484(12x+y-16)}.$$

De aici rezultă: $12x + y = 58 \Rightarrow B = C_4H_{10}$ (butanul) iar A este C_3H_6 (propena).

26. $k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ unde k_0 este factor de frecvență

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

$$\ln k_1 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_1} \text{ și } \ln k_2 = \ln k_0 - \frac{E}{RT_2}$$

De unde:

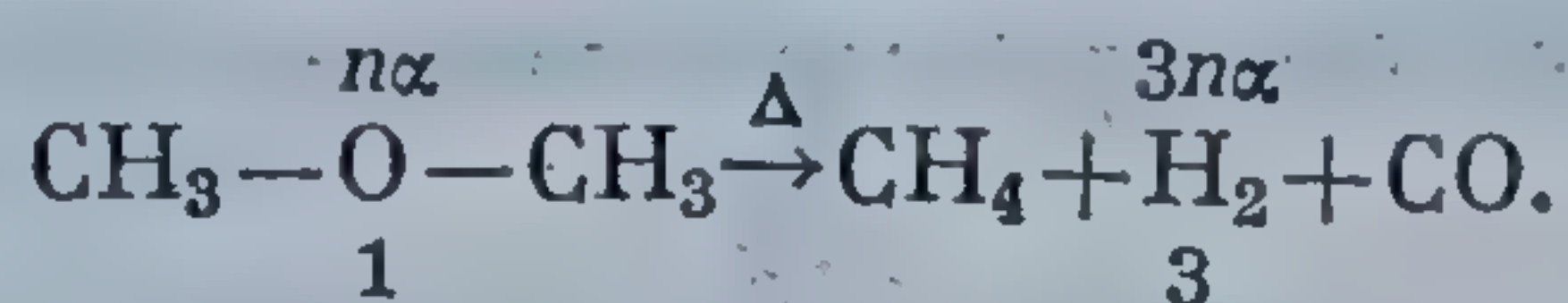
$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \text{ și } \ln k_0 = \frac{T_1 \ln k_1 - T_2 \ln k_2}{T_1 - T_2}$$

Se pot introduce în aceste formule oricare din cuplurile k, t din tabelul 2.1.

27. Notății: n — moli eter metilic inițiali;

α — coeficient de descompunere.

Ecuatia reacției de descompunere este următoarea:



Nr. moli $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ rămas în amestecul final $= n - n\alpha$ moli.

Nr. moli amestec final $= 3n\alpha + n - n\alpha = n + 2n\alpha$ moli.

Exprimăm ecuația gazelor ideale pentru amestecurile inițial (n moli) și final ($n + 2n\alpha$ moli)

$$PV = n \cdot 0,082 \cdot 373 \Rightarrow V = \frac{n \cdot 0,082 \cdot 373}{P}$$

$$P' \cdot V = (n + 2n\alpha) \cdot 0,082 \cdot 1273 \Rightarrow V = \frac{(n + 2n\alpha) \cdot 0,082 \cdot 1273}{P'}$$

$$\text{Vom avea egalitatea: } \frac{n \cdot 0,082 \cdot 373}{P} = \frac{(n + 2n\alpha) \cdot 0,082 \cdot 1273}{P'}$$

$$\text{de unde: } P' = 3,413P(1 + 2\alpha).$$

Creșterea de presiune Δ va fi:

$$\Delta = 3,413P(1 + 2\alpha) - P = 2,413P(1 + 2,829\alpha) \text{ atm.}$$

$$\text{iar } \Delta\% = \frac{2,413P(1 + 2,829\alpha)}{P} \cdot 100 = (241,3 + 682,6\alpha)\%$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \alpha=0 & \quad \Delta_0=241,3\% \quad \Delta \in (241,3\%; 923,9\%) \\ \alpha=1 & \quad \Delta_1=923,9\% \end{aligned}$$

28. Conform demonstrației de la problema 39, putem scrie relația:

$$\frac{p_\tau}{p_i} = 1+x$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_i}{2p_i - p_\tau} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\frac{p_i}{p_\tau}}{2 \frac{p_i}{p_\tau} - 1} \quad (1)$$

iar

$$\frac{p_\tau}{p_i} = 1+0,3=1,3$$

introducînd în (1): $\tau=20$ și $\frac{p_\tau}{p_i}=1,3$ rezultă: $k=0,0178337 \text{ min}^{-1}$
Pentru calcularea lui x — conversia la 70 min scriem relația:

$$0,0178337 = \frac{1}{70} \ln \frac{1}{\frac{2}{1+x} - 1} \Rightarrow x=0,713.$$

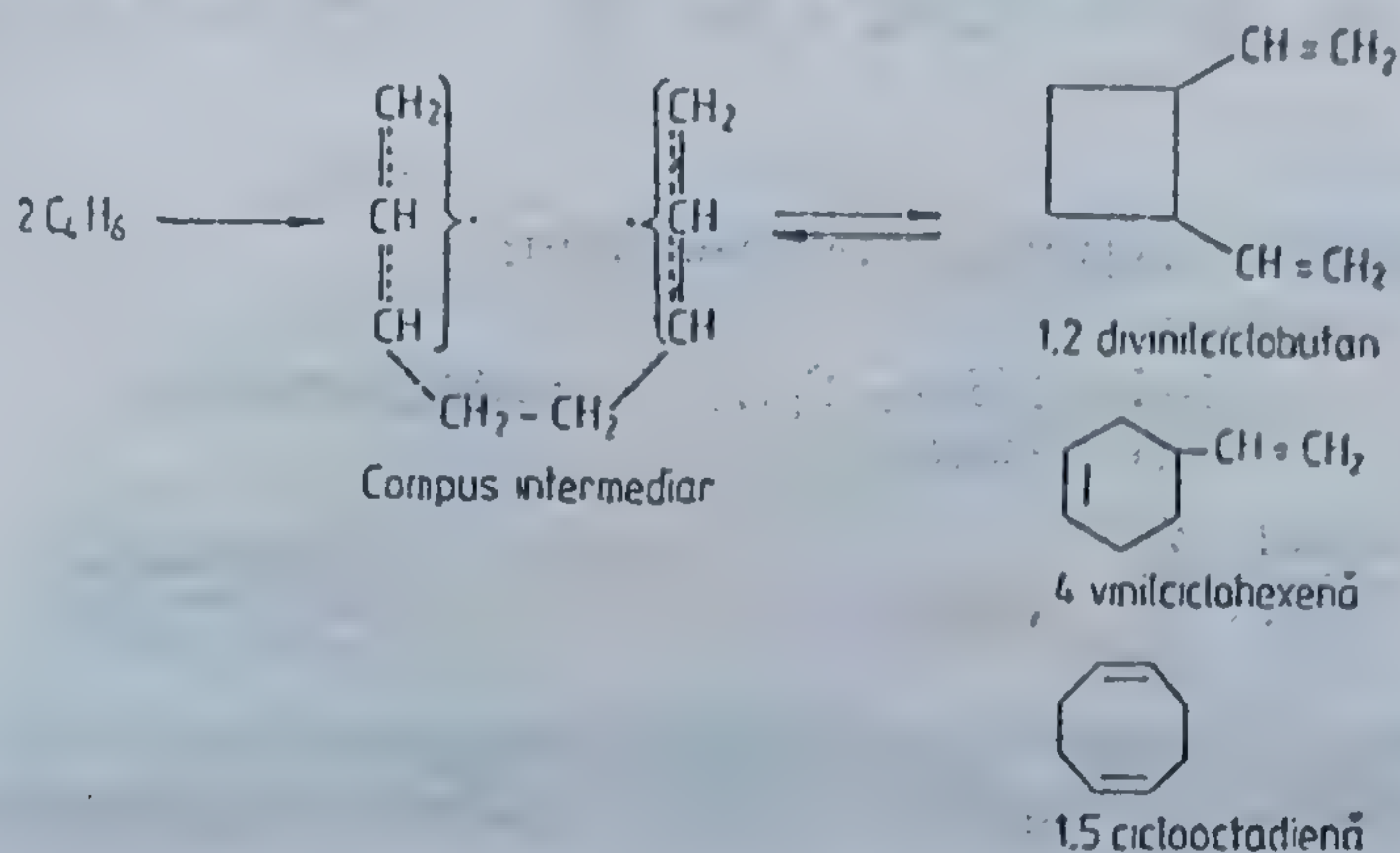
30. Hidrocarburile fac parte din seria ALCANILOR, ALCHENELOR sau ALCHINELOR suma atomilor din moleculă fiind (pt. hidrocarburile gazoase) conform tabelului 2.6.

Tabelul 2.6. Suma atomilor de C și H din moleculele termenilor gazoși ai seriilor de hidrocarburi liniare (ALCANI, ALCHENE, ALCHINE)

Seria	Alcani	Alchene	Alchine
Numărul atomilor de carbon din moleculă	Suma numărului de atomi de carbon și hidrogen din moleculă		
1	5	—	—
2	8	6	[4]
3	11	9	7
4	14	[12]	10

Substanțele necunoscute vor fi deci C_4H_8 și C_2H_2 ($12/4=3/1$). Se scriu ecuațiile reacțiilor de combustie a hidrocarburilor și se calculează masa, volumul și compoziția amestecului analog exemplelor prezentate pînă acum.

31. a) Reacția face parte din sintezele dien care urmăresc efectele polare ale substituenților din diene cît și din filodiene. Este o sinteză dien nesincronă, un exemplu tipic de astfel de reacție:



b) Compoziția % C a amestecului ternar este egală cu a butadienei.
 $\% C = (48/54) \cdot 100 = 88,889\%$

$$M_{butadienă} = 88,889 \cdot 2 \cdot 54 = 9,6 \text{ kg.}$$

32. Substanțele componente ale amestecului inițial sînt alchene și alchine gazoase conform tabelului 2.7:

Tabelul 2.7. Valorile maselor moleculare ale termenilor gazoși din seriile ALCHENE și ALCHINE. Discuție asupra cuplurilor I și II, posibilă în cazul problemei 32

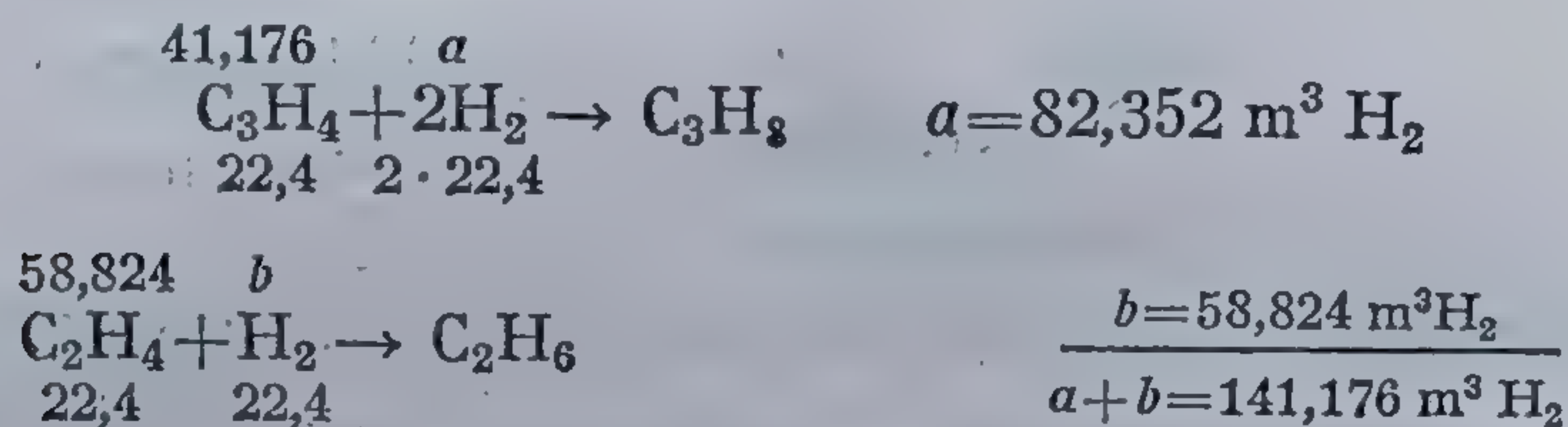
Seria	Alchene	Alchine
Termeni	Masa moleculară	
1	C_2H_4 28	C_2H_2 26
2	C_3H_6 42	C_3H_4 40
3	C_4H_8 56	C_4H_6 54

Cazul I este cel care convine problemei.

Cazul II se exclude pentru că oricît de mic ar fi procentul de C_4H_6 , masa moleculară medie $\bar{M} < 42$, rezultă deci că $\bar{M} > 40$ (și de aceea nu corespunde problemei care presupune $\bar{M} < 40$). Compoziția procentuală molară a amestecului se află astfel:

$$\frac{\frac{50}{40}}{\frac{50}{40} + \frac{50}{28}} \cdot 100 = 41,176\% \text{ } C_3H_4 \text{ restul: } 100 - 41,176 = 58,824\% \text{ } C_2H_4.$$

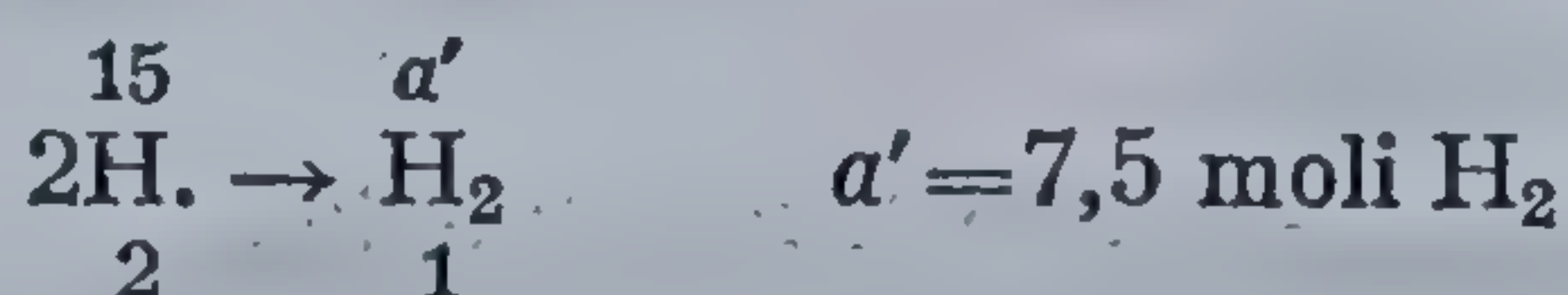
a) Ecuațiile reacțiilor de reducere sînt:



Luăm în lucru 100 volume amestec inițial.

Se consideră că 1 mol H_2 ocupă în condiții normale 22,4 l.

Vom calcula $\bar{M}_{\text{hidrogen activ}}$ și $\rho_{\text{hidrogen activ}}$:



moli H_2 conț. în 100 m³ hidrogen activ = 85 + 7,5 = 92,5 moli H_2 activ:

100 moli hidrogen activ 92,5 moli H_2

a'' 141,176 m³ H_2

$a'' = 152,623 \text{ m}^3$ hidrogen activ

$$\bar{M}_{\text{hidrogen activ}} = \frac{15}{100} \cdot 1 + \frac{85}{100} \cdot 2 = 1,85$$

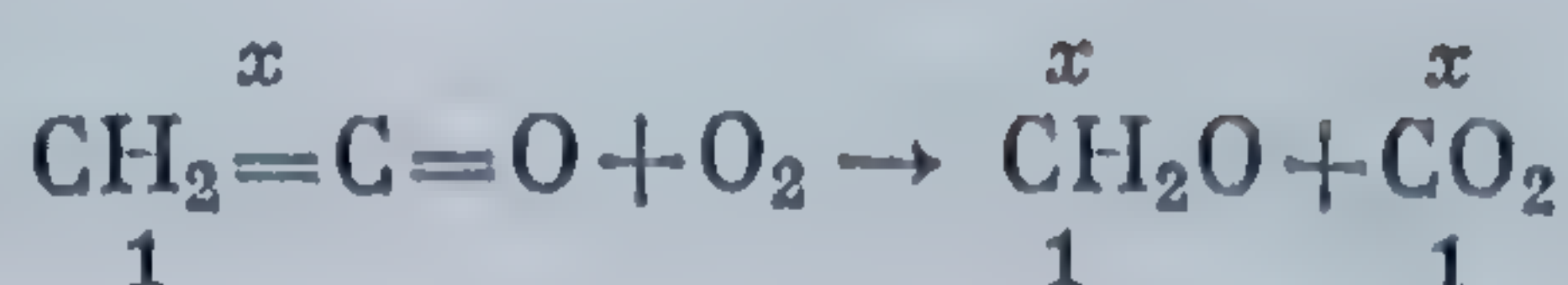
$$\rho_{\text{hidrogen activ}} = \frac{1,85}{22,4} = 0,08259 \text{ kg/m}^3.$$

Masa hidrogen activ = $V \cdot \rho = 152,623 \cdot 0,08259 = 12,605 \text{ kg}$.

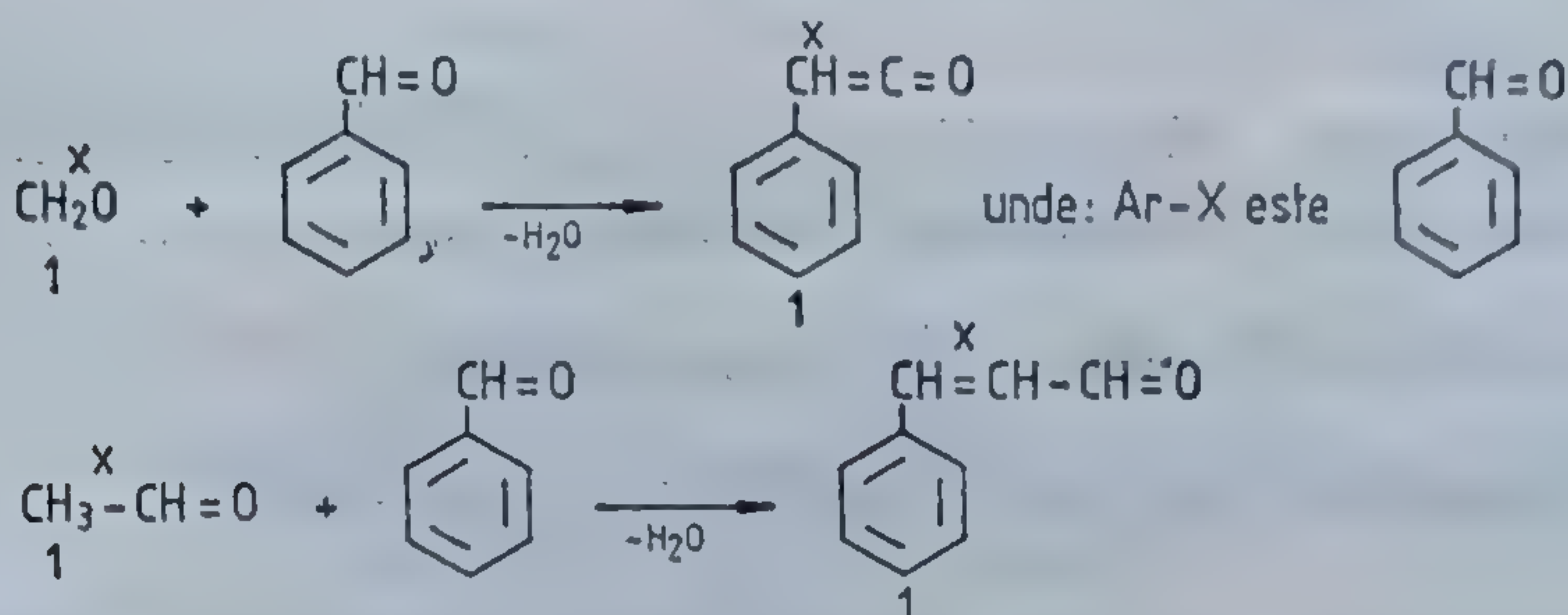
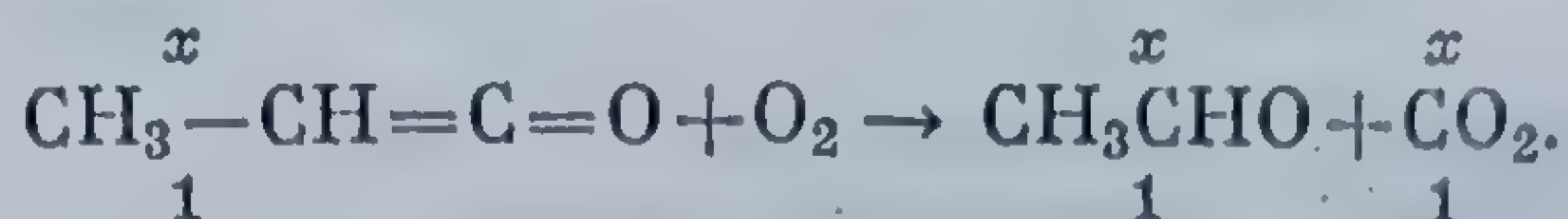
b) se rezolvă analog pct. a.

33. a) $n=2$ pentru că primele două cetene sînt gazoase la 21°C. Acestea au formulele: $CH_2=C=O$ ($M_1=42$) și $CH_3-CH=C=O$ ($M_2=56$). Comp. % greut. amestecului va fi: $\frac{42}{42+56} \cdot 100 = 42,857\%$ C_2H_2O și $100 - 42,857 = 57,143\%$ C_3H_4O .

b) Ecuațiile reacțiilor sînt:

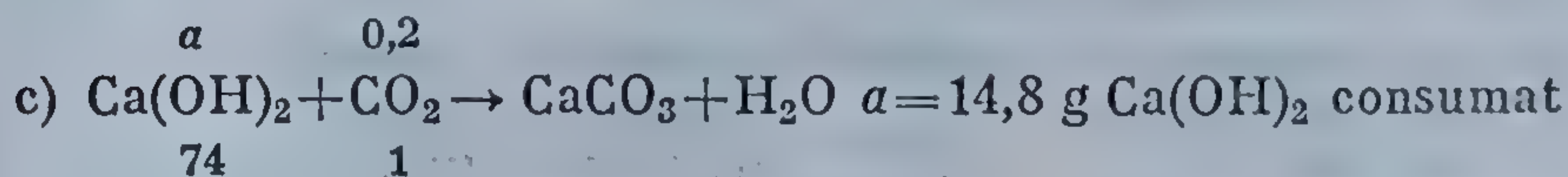


x — moli din fiecare cetenă în amestecul inițial.



Vom avea deci egalitatea: $132x + 118x = 25 \Rightarrow x = 0,1$ moli.
Masa am. de cetene = $4,2 + 5,6 = 9,8$ g iar volumul acestora:

$$pV = nRT; 1 \cdot V = 0,2 \cdot 0,082 \cdot 294 \Rightarrow V = 4,8216 \text{ l.}$$



$$\text{g Ca}(\text{OH})_2 \text{ introdus} = 14,8 \cdot \frac{100}{75} = 19,7333 \text{ g}$$

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție} \dots\dots\dots 2 \cdot \frac{74}{2} \text{ g Ca}(\text{OH})_2$$

$$b \dots\dots\dots 19,7333 \text{ g}$$

$$b = 266,667 \text{ cm}^3 \text{ sol. } 2n \text{ Ca}(\text{OH})_2.$$

35. Se calculează γ — coeficientul de temperatură din relația:

$$k_{t+n \cdot 10} = \gamma^n \cdot k_t \quad 556^\circ\text{K} = 556 - 273 = 283^\circ\text{C}$$

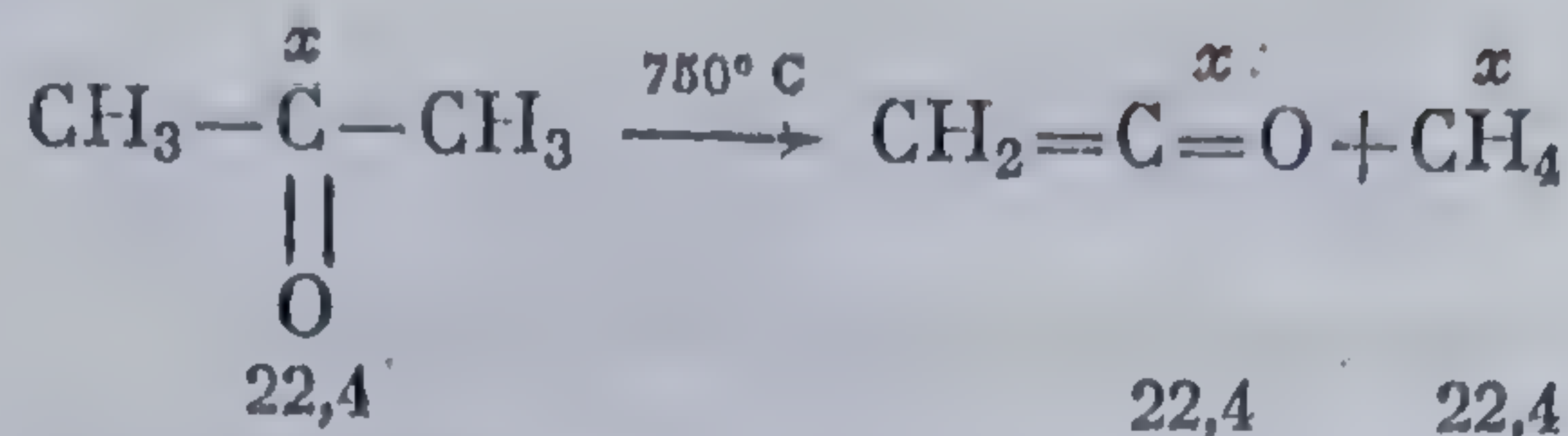
$$\frac{k_{t+28,3 \cdot 10}}{k_t} = \gamma^{28,3} = 50 \Rightarrow \gamma = 1,14824.$$

Pentru o creștere de 50°C avem:

$$\frac{k_{t+5 \cdot 10}}{k_t} = 1,14824^5 = 1,996 \sim 2.$$

Viteza de reacție crește de două ori.

36. a) Ecuația reacției este:



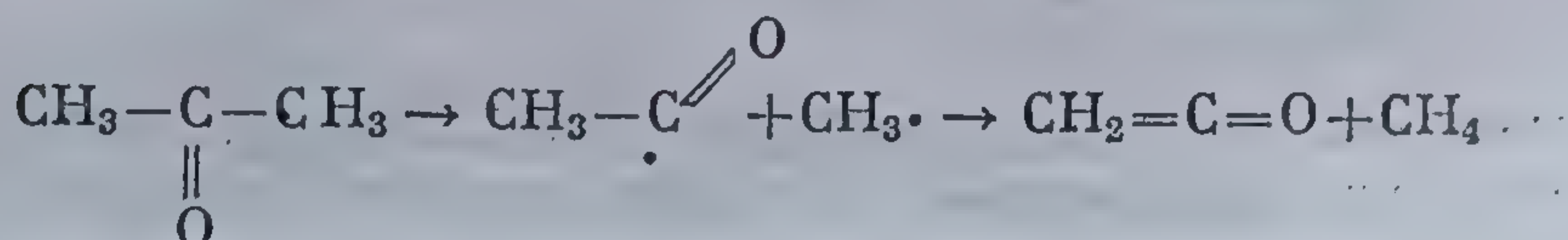
x – litri $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ descompuși la 800 mmHg;

V – litri $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ introduși în reacție.

La 800 – 325 = 475 mmHg avem o creștere de volum de x l
 1 400 – 325 = 1 075 mmHg V l.

$$\text{De unde } \eta = \frac{x}{V} \cdot 100 = \frac{475}{1\,075} \cdot 100 = 44,186\%.$$

b) Mecanismul reacției de piroliză a acetonei este:



c) La 800 mmHg gazele vor conține:

$$\begin{array}{lcl} (V-x) \text{ l acetona} & \Leftrightarrow & V - 0,44186V = 0,55814V \text{ l acetona} \\ x \text{ l CH}_2 = \text{C} = \text{O} & \Leftrightarrow & 0,44186V \text{ l cetena} \\ x \text{ l CH}_4 & \Leftrightarrow & 0,44186V \text{ l CH}_4 \end{array}$$

$$\text{Total: } (V+x) \text{ l} \qquad \qquad \qquad 1,44186 \text{ l.}$$

Presiunile parțiale ale gazelor componente în amestecul obținut

$$\text{la } p = 800 \text{ mmHg: } p_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = \frac{0,55814V}{1,44186V} \cdot 800 = 309,678 \text{ mmHg.}$$

$$p_{\text{CH}_4} = p_{\text{cetena}} = \frac{0,44186V}{1,44186V} \cdot 800 = 245,161 \text{ mmHg.}$$

La 1 400 mm Hg gazele vor conține:

V l cetena

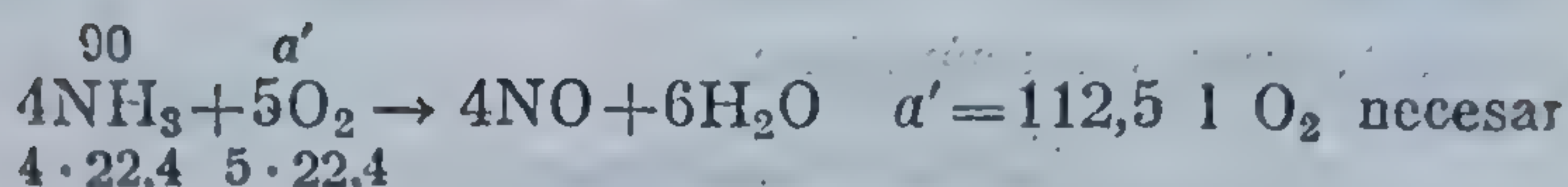
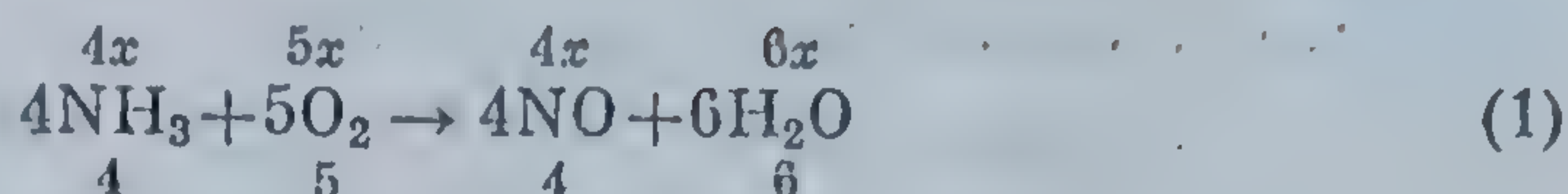
V l CH_4

$$\text{Total} = 2V \text{ l.}$$

Presiunile parțiale ale gazelor componente ale amestecului obținut

$$\text{la } p = 1\,400 \text{ mmHg: } p_{\text{cetena}} = p_{\text{CH}_4} = \frac{V}{2V} \cdot 1\,400 = 700 \text{ mmHg.}$$

37. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



$a = 1 \text{ l O}_2$ introduși în exces

$(112,5 + a) \text{ l O}_2 \dots\dots\dots a \text{ l O}_2$ în exces

$100 \text{ l} \dots\dots\dots 2 \text{ l}$

$a = 2,296 \text{ l O}_2$ intr. în exces

1 O_2 introdus $= 112,5 + 2,296 = 114,796 \text{ l O}_2$

1 N_2 (echivalent acestui volum de O_2 introdus) $= 4 \cdot 114,796 = 459,184 \text{ l N}_2$

Din ecuațiile (1) și (2) calculăm volumul amestecului final obținut din 100 l gaz inițial:

$90 - 4x \text{ l NH}_3$

10 l alte gaze

$4x - 2y \text{ l NO}$

$2y \text{ l NO}_2$

$6x \text{ l H}_2\text{O (vap.)}$

$459,184 \text{ l N}_2$

vol. amestec final $= (559,184 + 6x) \text{ l}$

1 O_2 consumat [cf. ec. (1) și (2)]: $5x + y = 114,796 \dots\dots\dots (1')$

Exprimăm procentul de NH_3 din gazul final:

$$\frac{3}{100} = \frac{90 - 4x}{559,184 + 6x} \dots\dots\dots (2')$$

Din ecuațiile (1') și (2') se formează un sistem care are soluția:

$$x = 17,518 \text{ l}$$

$$y = 27,207 \text{ l}$$

Introducînd aceste valori în expresiile anterioare obținem valorile conversiei, randamentului și selectivității:

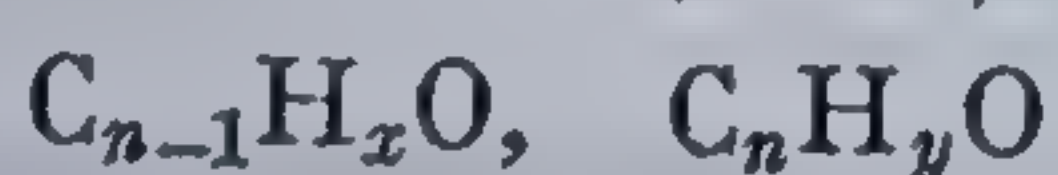
$$x' = [(90 - 4x)/90] \cdot 100 = (70,072/90) \cdot 100 = 77,858\%$$

$$\eta_{\text{NO}} = [(4x - 2y)/90] \cdot 100 = (15,658/90) \cdot 100 = 17,398\%$$

$$\Phi_{\text{NO}} = [(15,658/70,072)] \cdot 100 = 22,346\%$$

b) se rezolvă ținînd cont de pct. a).

38. a) Substanțele au formulele:



unde: $n = 2 + \frac{x}{2}$ unde $x \geq 2$ (vezi problema nr. 23).

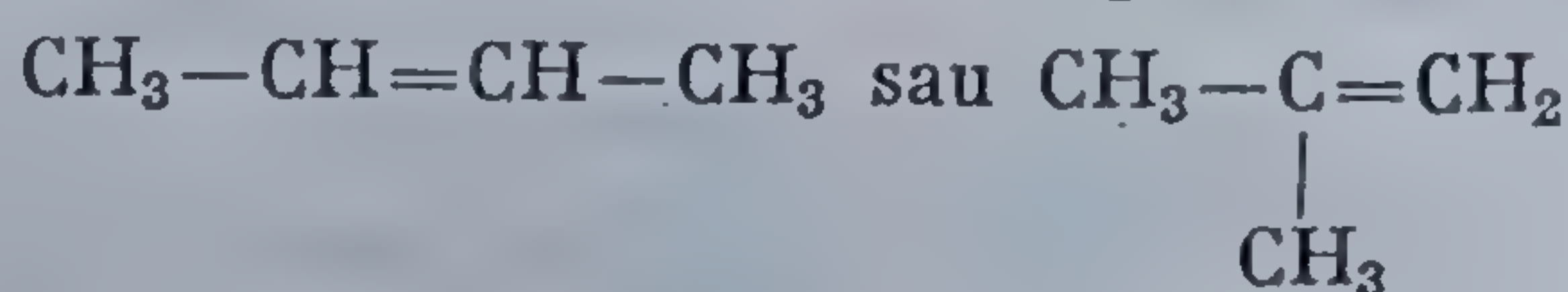
Termenii gazoși care corespund expresiei încadrate sînt corespunzători valorilor:

$$n=3 \text{ și } x=2$$

$$n=4 \text{ și } x=6.$$

Formulele vor fi: pt. A: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$

pt. B: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ sau



pt. C: $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$

pt. D: $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$.

b) Notatii: $2x - \%$ vol. C_3H_6

$2y - \%$ vol. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$

$2z - \%$ vol. C_4H_8

$2k - \%$ vol. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$

iar: $x + y + z + k = 200$.

Formăm următorul sistem:

$$\begin{cases} \frac{x}{200} \cdot 42 + \frac{y}{200} \cdot 42 + \frac{z}{200} \cdot 56 + \frac{k}{200} \cdot 56 = 28,96 \cdot 1,692 \\ \frac{x}{x+z} \cdot 42 + \frac{z}{x+z} \cdot 56 = 43,44 \\ \frac{y}{y+k} \cdot 42 + \frac{k}{y+k} \cdot 56 = 43,44 \\ x + y + z + k = 200. \end{cases}$$

Sistemul are soluția: $x=89,714$; $y=89,714$; $z=10,286$; $k=10,286$.

Procentele molare ale componentelor în amestec vor fi deci: 44,857% C_3H_6 ; 5,143% C_2H_2O ; 44,857% C_4H_8 și 5,143% C_3H_4O .

Amestecul binar de alchene conține în % vol.: 50% C_3H_6 și 50% C_4H_8 , iar în % greut.: 42,857% C_3H_6 și 57,143% C_4H_8 .

Amestecul binar de cetene conține în % vol.: 50% C_2H_2O și 50% C_3H_4O iar în % greut.: 42,857% C_2H_2O și 57,143% C_3H_4O .

Compoziția procentuală volumică a aerului se află astfel:

$$28,96 = \frac{a}{100} \cdot 32 + \frac{100-a-0,9}{100} \cdot 28 + \frac{0,9}{100} \cdot 40$$

$$a = 21,3\% \text{ O}_2; 77,8\% \text{ N}_2; 0,9\% \text{ Ar.}$$

c) Se rezolvă ținând cont de a) și b).



$n_0(1-x)$

n_0x

n_0x

$$V_\tau = n_0(1+x)V_m$$

$$\frac{p_0 V_\tau}{T_0} = \frac{p_\tau \cdot V_0}{T}$$

$$p_0 \cdot n_0(1+x)V_m = p_\tau \cdot V_0 \cdot \frac{T_0}{T}$$

$$p_\tau = \frac{p_0 n_0(1+x)V_m \cdot T}{V_0 T_0}$$

$$\frac{p_0 \cdot n_0 \cdot V_m}{T_0} = \frac{p_t \cdot V_0}{T} \text{ de unde: } p_t = \frac{p_0 \cdot n_0 \cdot V_m \cdot T}{V_0 \cdot T_0}$$

$$\frac{p_\tau}{p_t} = 1+x$$

(1)

La conversia $x=0,5$, $p_\tau = 900$ mm Hg.

Introducînd în relația (1) aceste date obținem:

$$\frac{900}{p_t} = 1+x=1,5 \Rightarrow p_t = 600 \text{ mm Hg.}$$

Aflăm C_0 pentru CH_3COOH : $pV=nRT$; $\frac{600}{760} \cdot 22,4 = n \cdot 0,082 \cdot 1073$;

$n=0,2$ moli CH_3COOH iar $C_0 = \frac{0,2}{22,4} = 8,9286 \cdot 10^{-3}$ moli/l.

Pentru o reacție de ordinul I:

$$\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A$$

$$C_A = C_{A_0} \cdot e^{-k \cdot \tau}; \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A_0}}{C_A} \text{ dar: } C_A = C_{A_0}(1-x_A).$$

Rezultă: $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x_A}$

$$k = \frac{1}{60} \ln \frac{1}{1-0,4} = 8,5138 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$v = k \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$v_0 = k \cdot C_0 = 8,5138 \cdot 10^{-3} \cdot 8,9286 \cdot 10^{-3} = 7,6016 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$C_A = C_{A_0} \cdot e^{-k\tau} \text{ unde: } \tau = 80 \text{ min}$$

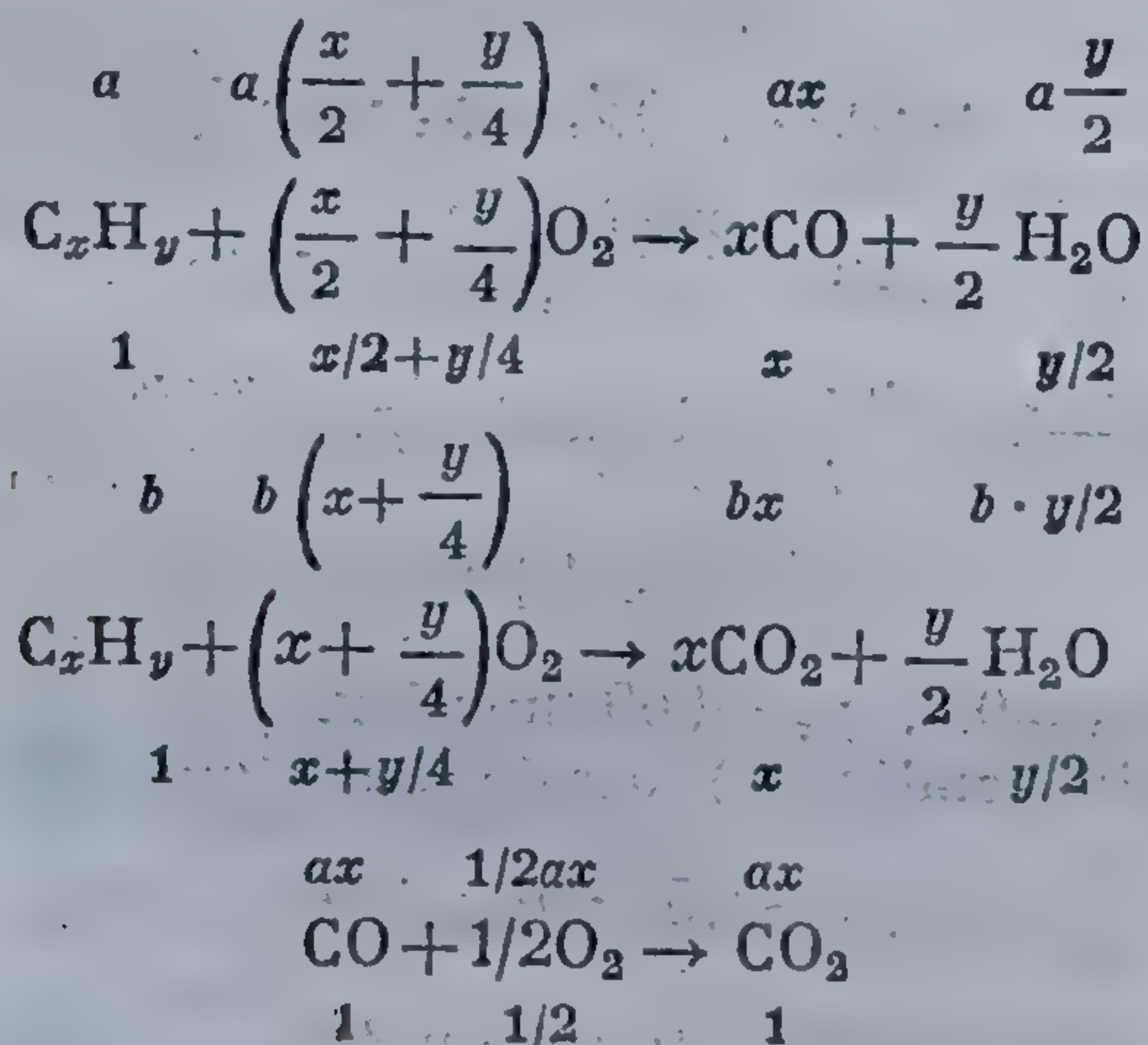
$$C_A = 8,9286 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-8,5138 \cdot 10^{-3} \cdot 80} = 4,5184 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

$$v_\tau = k \cdot C_A = 8,5138 \cdot 10^{-3} \cdot 4,5184 \cdot 10^{-3} = 3,8469 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{v_0}{v_\tau} = \frac{7,6016 \cdot 10^{-5}}{3,8469 \cdot 10^{-5}} = 1,976.$$

Deci viteza de reacție a scăzut după 80 min de 1,976 ori.

41. a) Ecuațiile reacțiilor de ardere sînt:



Scriem relația: $1/2ax = a \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4} \right) + b \left(x + \frac{y}{4} \right) \Leftrightarrow a = b.$

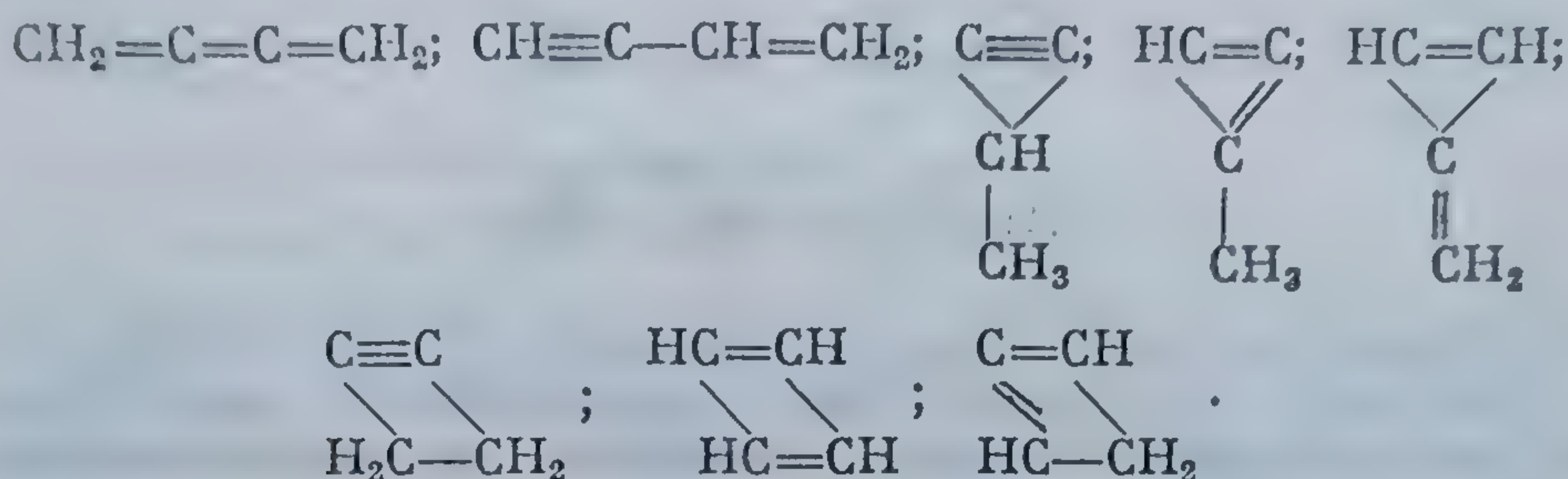
Amestecul A_1 de CO și CO_2 este echimolar.

Volumul amestecului inițial C va fi $= 2a + a \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4} \right) + a \left(x + \frac{y}{4} \right) \cdot 22,4$

Volumul de CO și CO_2 obținut este $= 2ax \cdot 22,4$

$$\frac{80}{100} \left[2a + a \left(\frac{x}{2} + \frac{y}{4} \right) + a \left(x + \frac{y}{4} \right) \right] = 2a \cdot x \Leftrightarrow y = 2x - 4.$$

Formula generală a seriei va fi: C_xH_{2x+4} corespunzătoare cumulenelor. Primul termen al seriei va fi pt. $x=4$ și formula C_4H_4 . Izomerii acestei formule vor fi:



b) Exprimăm masa apei:

$$2a \cdot \frac{y}{2} \cdot 18 = 144 \Rightarrow \text{pt. } y=4 \text{ iar } a=2.$$

Masa amestecului A_1 va fi:

$$44ax + 28ax = (44 + 28) \cdot 2 \cdot 4 = 576 \text{ g.}$$

Volumul amestecului A_1 va fi: $2ax \cdot 22,4 = 358,4 \text{ l.}$

Analog se pot calcula: masa, volumul și compoziția amestecului C.

42.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow V_1 = \frac{p_2 \cdot T_1}{p_1 \cdot T_2} \cdot V_2$$

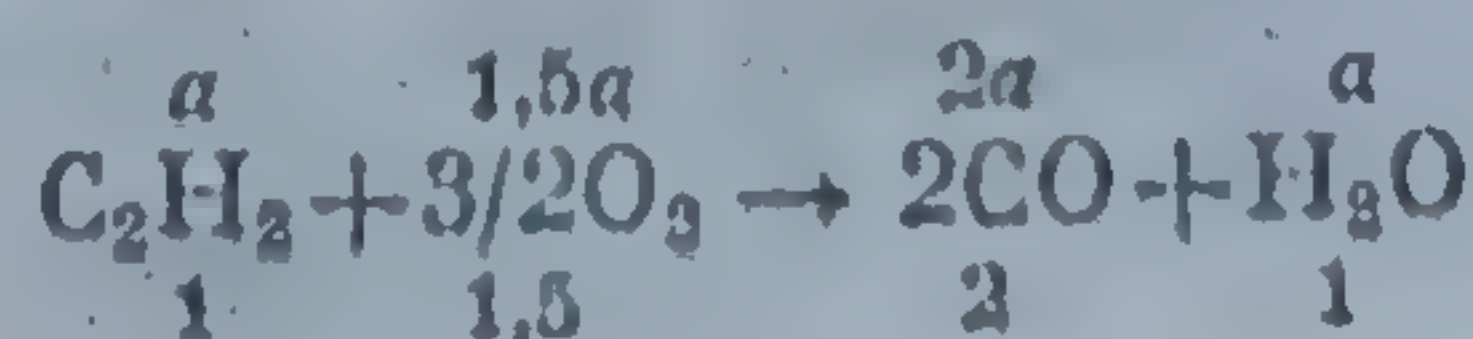
$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow V_2 = \frac{p_1 \cdot T_2}{p_2 \cdot T_1} \cdot V_1 = \frac{p_1 \cdot T_1}{p_2 \cdot T_2} \cdot V_1$$

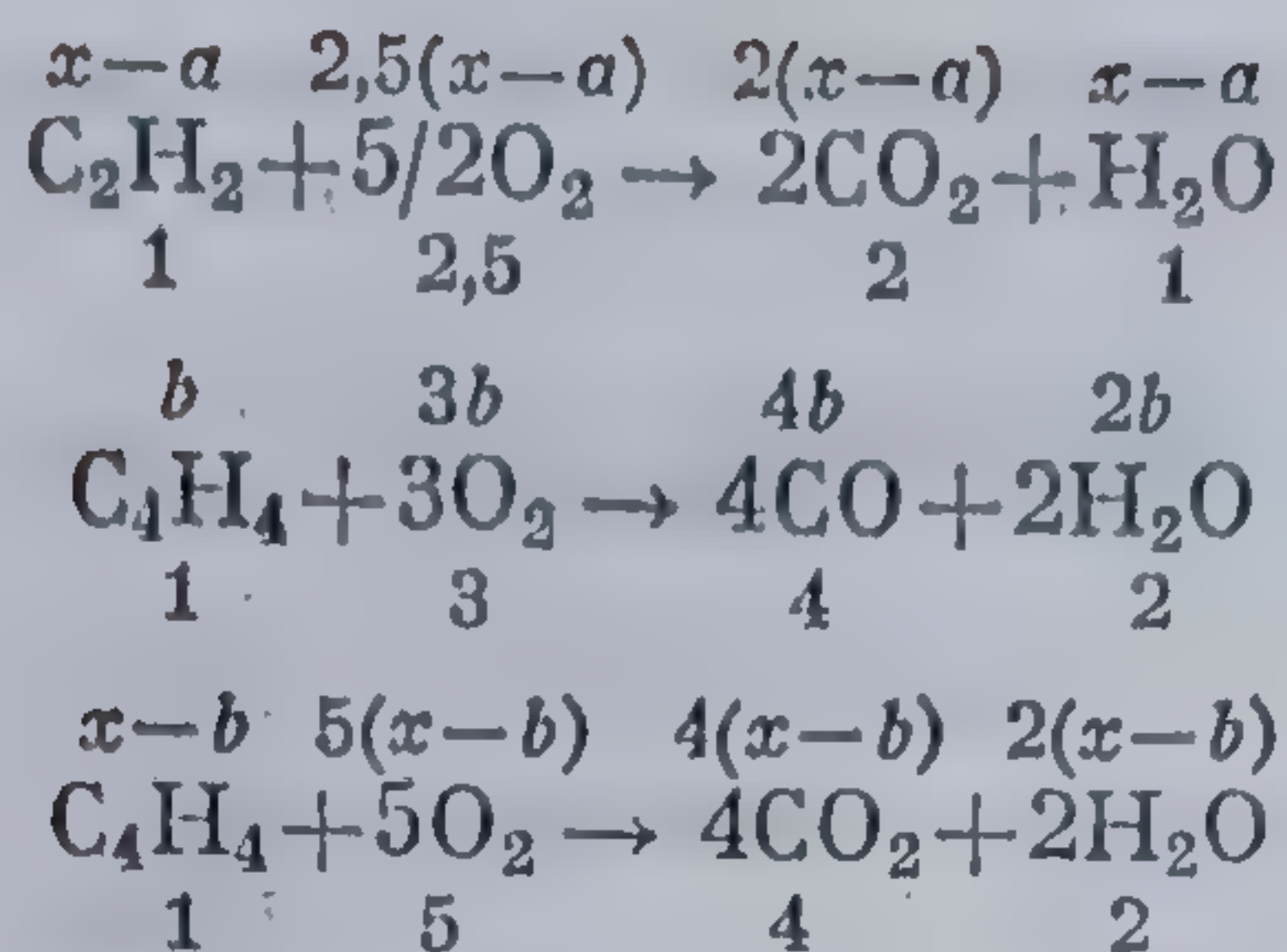
$$V_1 > 2 \frac{p_1 T_1}{p_2 T_2} \cdot V_2 \Leftrightarrow \frac{p_1}{T_1} > 2 \frac{p_2}{T_2} \text{ și } \frac{p_2}{T_2} > 2 \frac{p_1}{T_1}$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} > 2 \cdot \frac{10}{373} = 0,05362.$$

Deci: $p_1 \cdot p_2 > 0,05362 T_1 \cdot T_2$.

43. a) Primii termeni ai seriei C_nH_n sînt C_2H_2 și C_3H_4 . Ecuațiile reacțiilor de combustie a amestecului vor fi:





Nr. moli amestec de oxid și dioxid de carbon = $2a + 2(x-a) + 4b + 4(x-b) = 36 \Leftrightarrow 6x = 36$ de unde $x=6$. Deci: amestecul inițial va conține 6 moli C_2H_2 și 6 moli C_4H_4 avînd masa și compoziția care pot fi determinate, analog exemplelor anterioare.

b) Înainte de răcire, amestecul (conform legii conservării masei) avea masa egală cu cea a amestecului inițial de C_2H_2 , C_4H_4 și O_2 .

$$M_{\text{amestec}} = 26a + 1,5a \cdot 32 + 26(x-a) + 2,5(x-a) \cdot 32 + 52b + 3 \cdot 32b + (x-b) \cdot 5 \cdot 32 + (x-b) \cdot 52 = 1908 - 64b - 32a.$$

$$M_H \text{ din amestec} = 2x + 4x = 6x = 6 \cdot 6 = 36 \text{ g.}$$

Vom putea scrie relația:

$$\frac{2,314}{100} = \frac{36}{1908 - 64b - 32a} \Leftrightarrow a + 2b = 11,008 \quad (1)$$

Ținînd cont de relația (1) se poate rezolva în continuare problema,

44. a) Exprimăm masa amestecului echimolar în funcție de n .

Masă alcan: $16, 16+14, 16+14 \cdot 2, \dots, 16+14(n-1)$

Termenul a_1, a_2, \dots, a_n

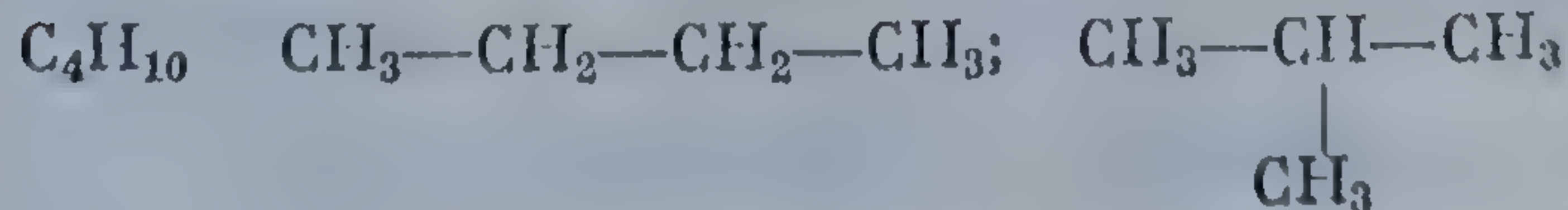
progresiei:

$$S_n = \frac{(a_1 + a_n)n}{2}$$

$$S_n = \frac{[16 + 16 + 14(n-1)]n}{2} = n(7n + 9)$$

$$n[n(7n + 9)] = 592 \Rightarrow n = 4.$$

Deci, se vor combustiona cîte 4 moli din fiecare dintre alcanii:



b) Scriind ecuațiile reacțiilor de combustie se poate calcula volumul de O_2 în litri: 1 523,2 l O_2 . Notăm cu x excesul de O_2 introdus.

$$100 \text{ l} \dots\dots\dots 100+x \text{ l}$$

$$1 \text{ 523,2 l} \dots\dots\dots a$$

$$a = 15,232(100+x) \text{ l } O_2 \text{ introduși}$$

$$1 \text{ N}_2 \text{ introduși} = 15,232(100+x) \cdot 4 = 60,928(100+x) \text{ l N}_2$$

Putem scrie egalitatea:

$$15,232x + 60,928(100+x) = 1 \text{ 527,4} = 6 \text{ 108} \Rightarrow x = 0,2.$$

45. a) Reacția este de ordinul 1; după cum am mai demonstrat avem:

$$\frac{p_\tau}{p_t} = 1+x \quad (1)$$

$$p_\tau = 4 + \frac{20}{100} \cdot 4 = 4,8 \text{ atm}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_t}{2p_t - p_\tau}$$

$$k = \frac{1}{20} \ln \frac{4}{2 \cdot 4 + 4,8} = 0,0111572 \text{ min}^{-1}.$$

După 2 h de reacție, presiunea va fi:

$$0,0111572 = \frac{1}{120} \ln \frac{4}{2 \cdot 4 - p_\tau} \Rightarrow p_\tau = 6,9515 \text{ atm.}$$

Introducând în relația (1) obținem:

$$\frac{4,8}{4} = 1+x_1 \Rightarrow x_1 = 0,2$$

$$C_4H_{10}^{(1)} = C_0(1-x_1) = 0,8 \cdot C_0 \text{ moli} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v_1^{4,8 \text{ atm}} = k \cdot C_{C_4H_{10}} = k \cdot 0,8C_0$$

$$C_{C_4H_{10}}^{(2)} = C_0(1-x_2) = C_0(1-0,73786) = 0,26214C_0.$$

Înlocuim în relația (1) pentru aflarea lui x_2 : $\frac{6,9515}{4} = 1+x_2 \Rightarrow x_2 = 0,73786.$

$$v_2^{6,95 \text{ atm}} = k \cdot 0,26214C_0$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot 0,8C_0}{k \cdot 0,26214 \cdot C_0} = 3,052 \text{ ori.}$$

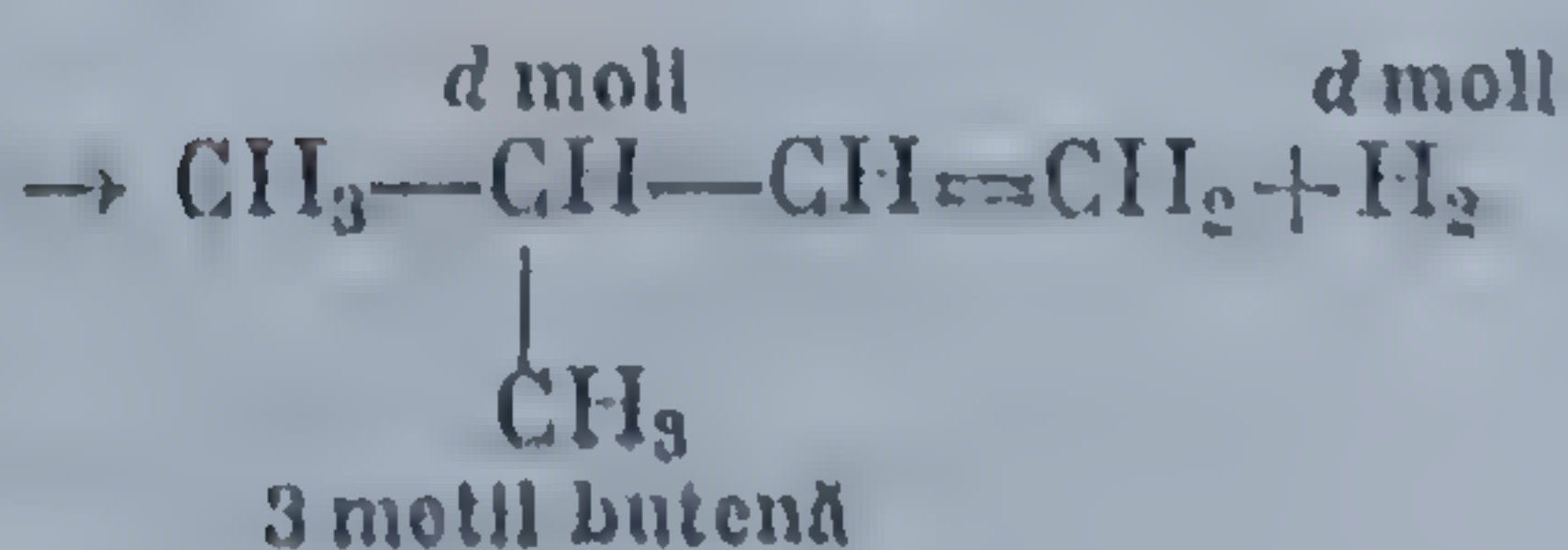
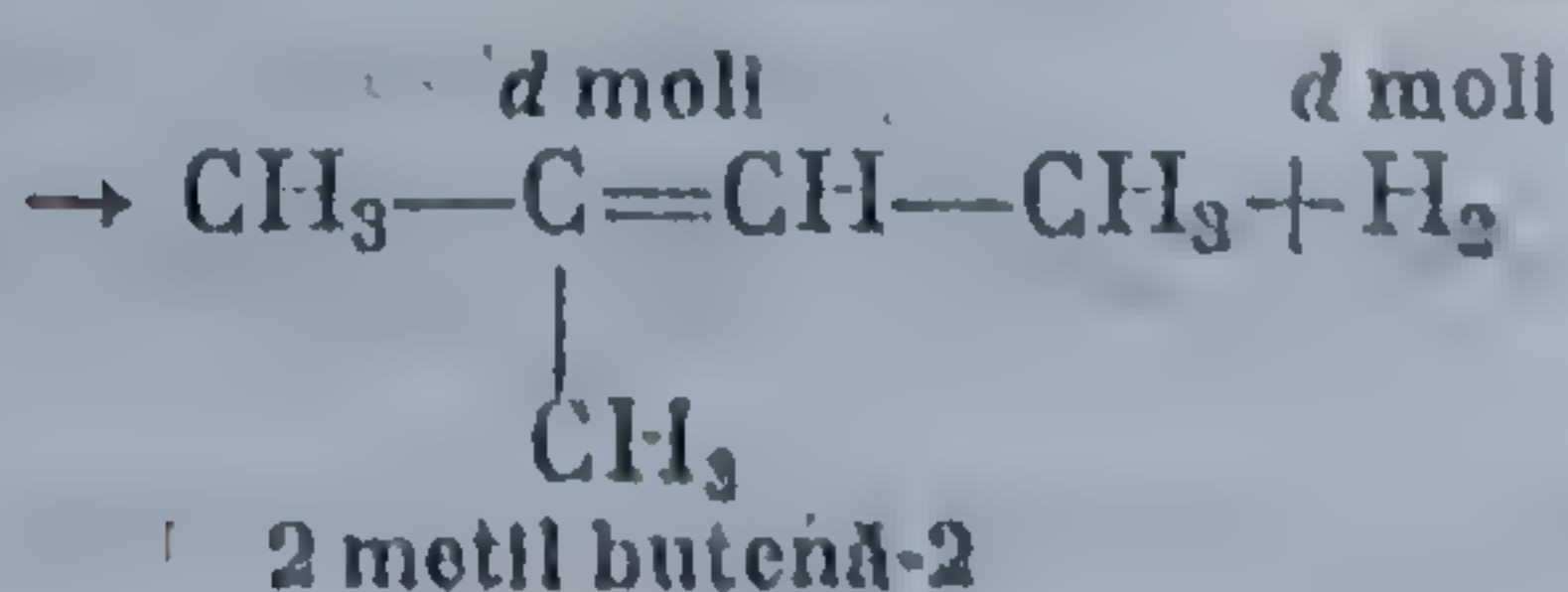
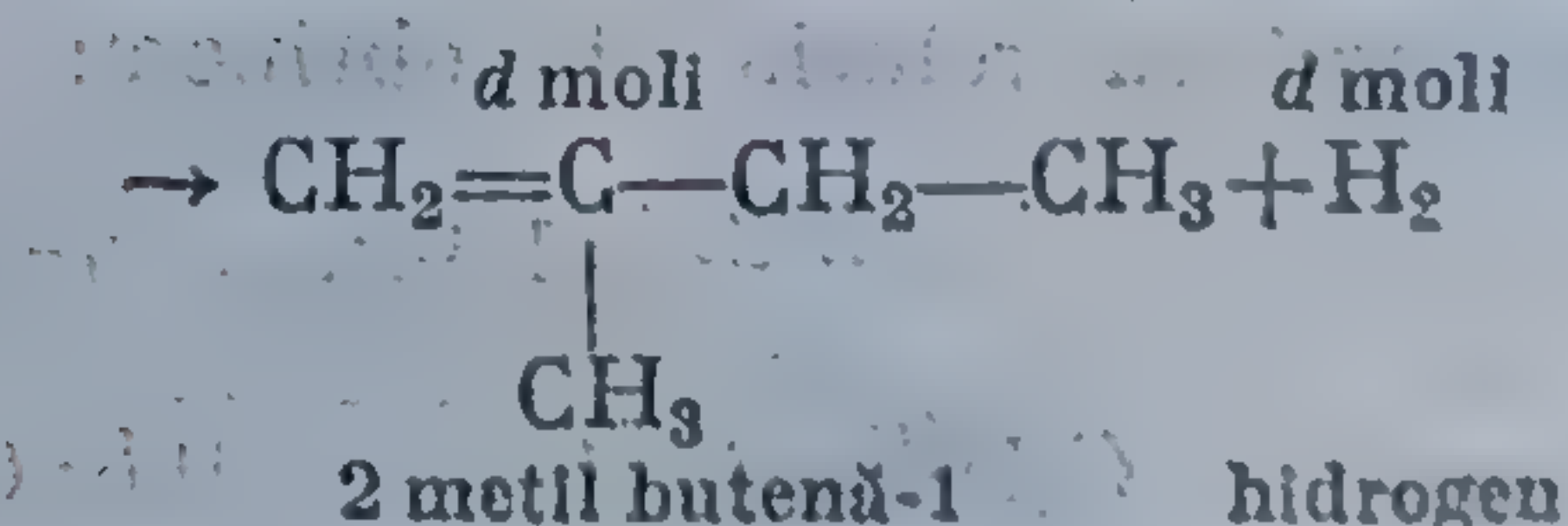
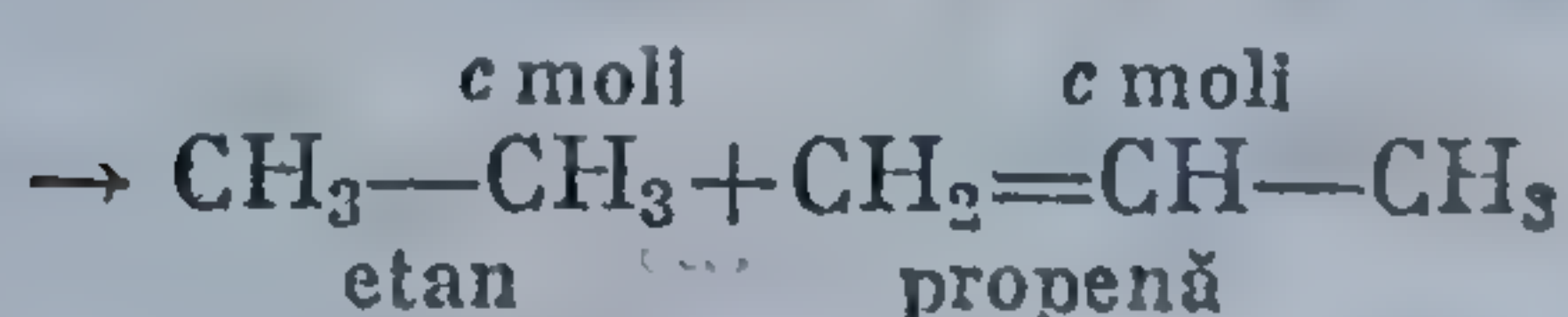
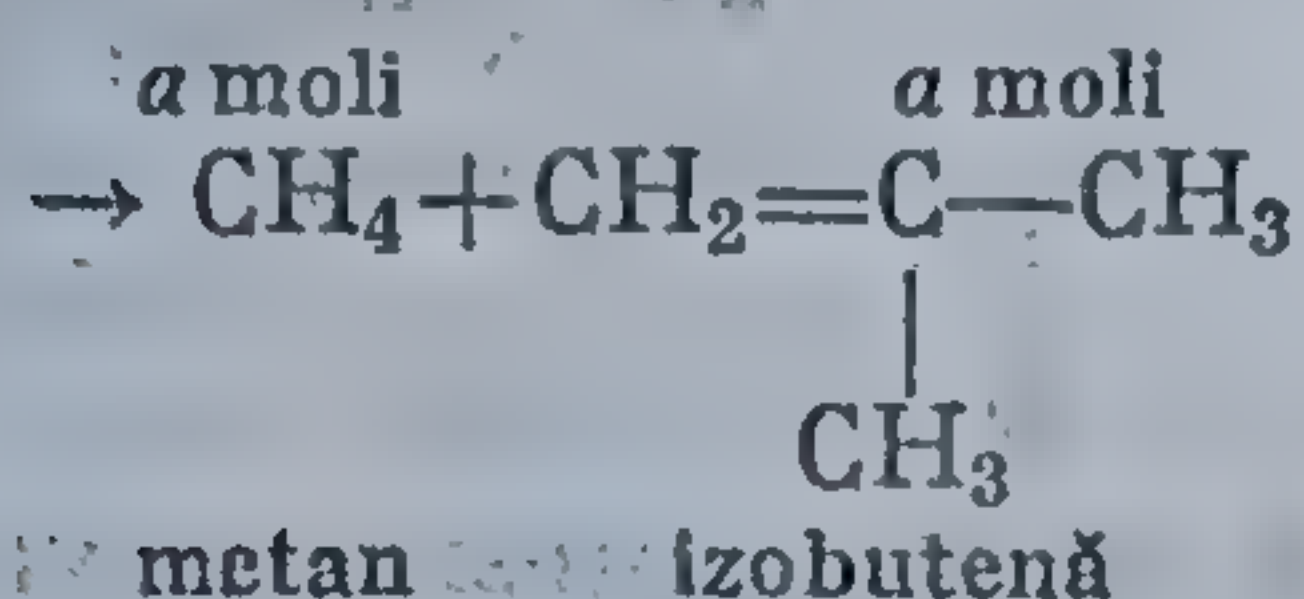
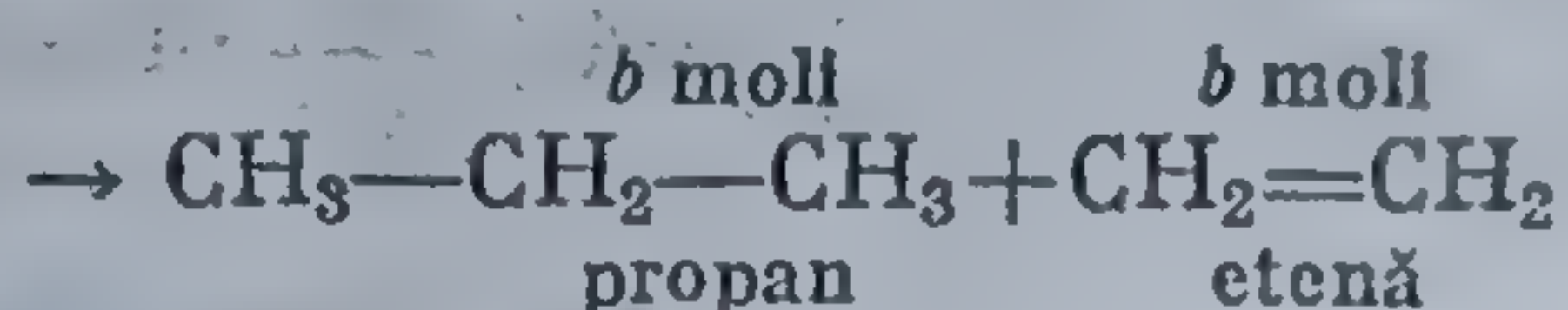
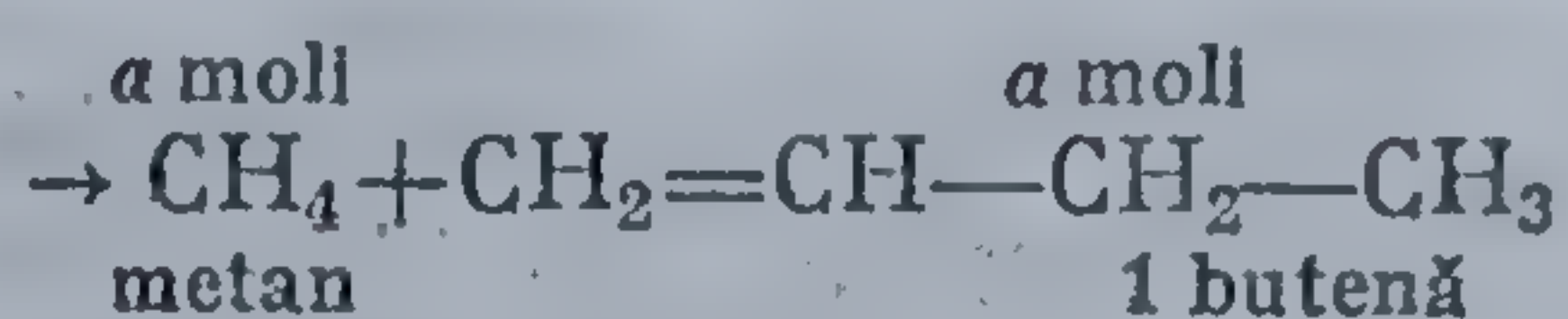
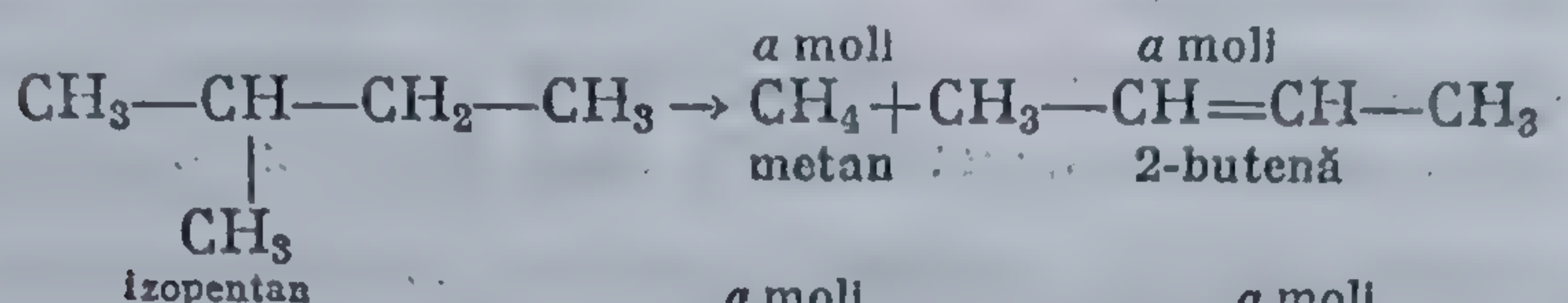
Viteza scade de aproximativ 3 ori.

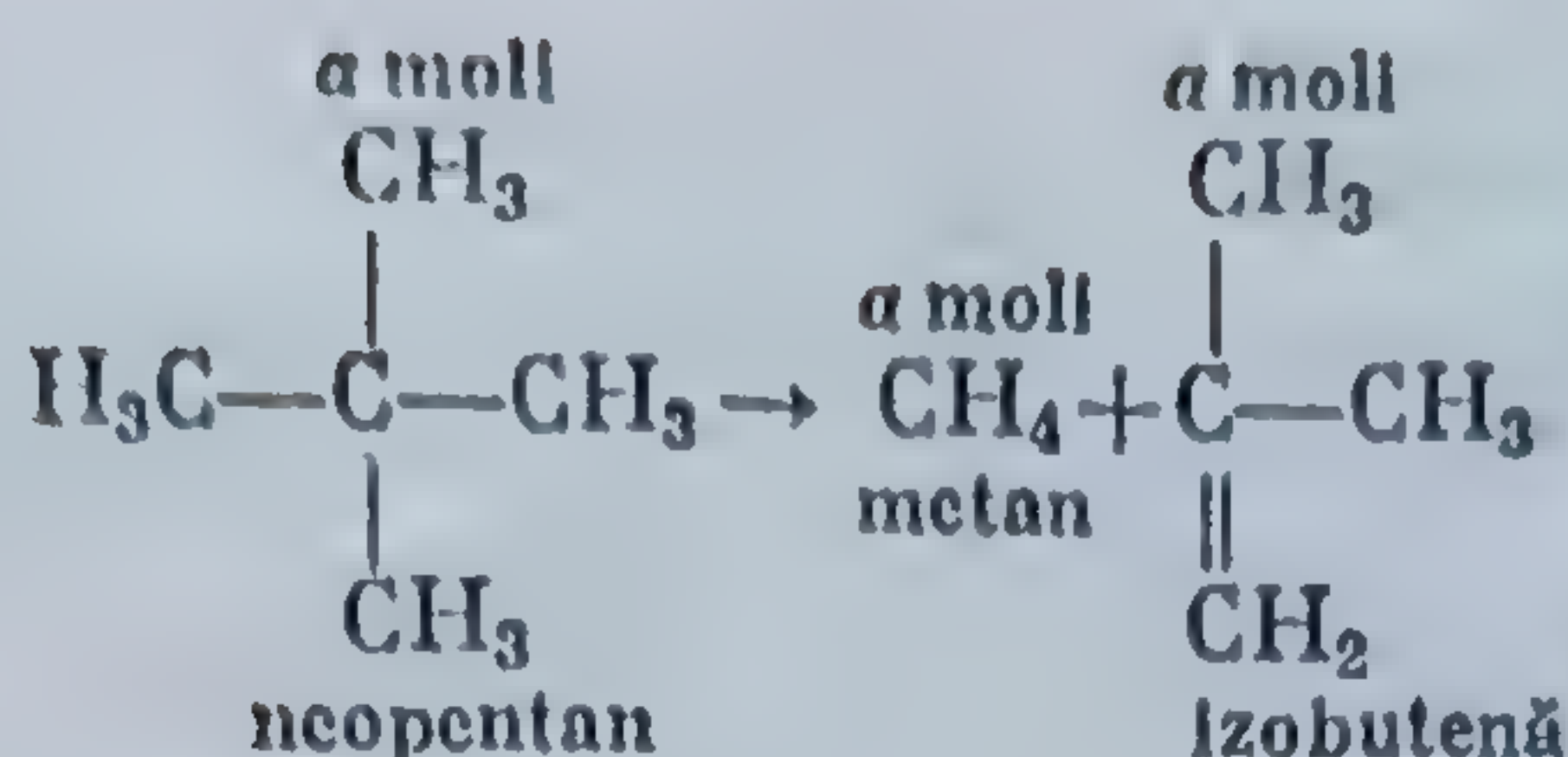
b) $\frac{p_r}{4} = 1,999 \Rightarrow p_r = 7,996$ atm. este presiunea la terminarea reacției.

$$0,0111572 = \frac{1}{\tau_f} \cdot \ln \frac{4}{2 \cdot 4 - 7,996}$$

$$\tau_f = 619,1298 \text{ min} \cong 10 \text{ h } 19 \text{ min.}$$

47. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:





Moli izopentan descompuși = $3a + b + c + 3d + e$

e = moli ipentan netransformat.

Moli neopentan descompuși = $a + e$

e = moli neopentan netransformat.

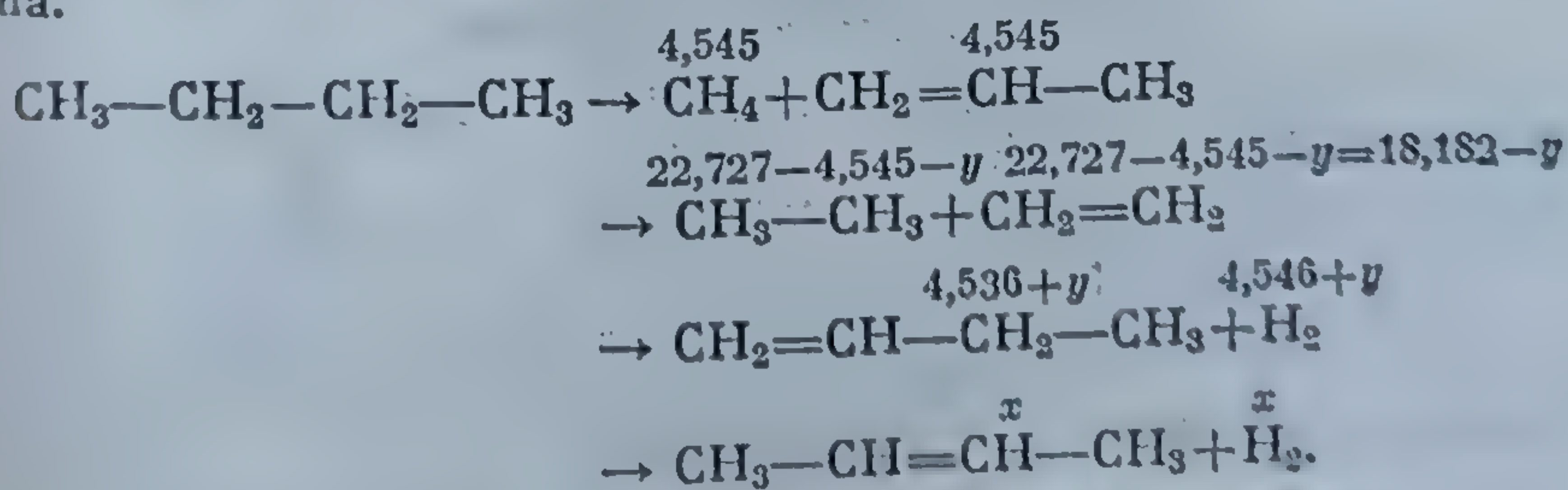
b) Scriem următoarele relații:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2\,232 \left(1 - \frac{98,925}{100}\right)}{2} = 3d \\ 4a + b + c + 3d + 2e = \frac{2\,232}{72} = 31 \quad b + c = 5 \\ \frac{3a + b + c + 3d + e}{a + e} = \frac{4,167}{1} \quad d = 4 \\ 4a + b + c + 3d = 21 \quad e = 5 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Soluție:} \\ a = 1 \\ b + c = 5 \\ d = 4 \\ e = 5 \end{array}$$

$Q_{\text{conținut}}$: 21 moli alchene + 19 moli alcani + 12 moli H_2 = 52 moli.

c) Din 31 moli amestec de pentani au rămas netransformați: $2e = 2 \cdot 5 = 10$ moli. Deci: $\eta = \frac{31 - 10}{31} \cdot 100 = 67,742\%$.

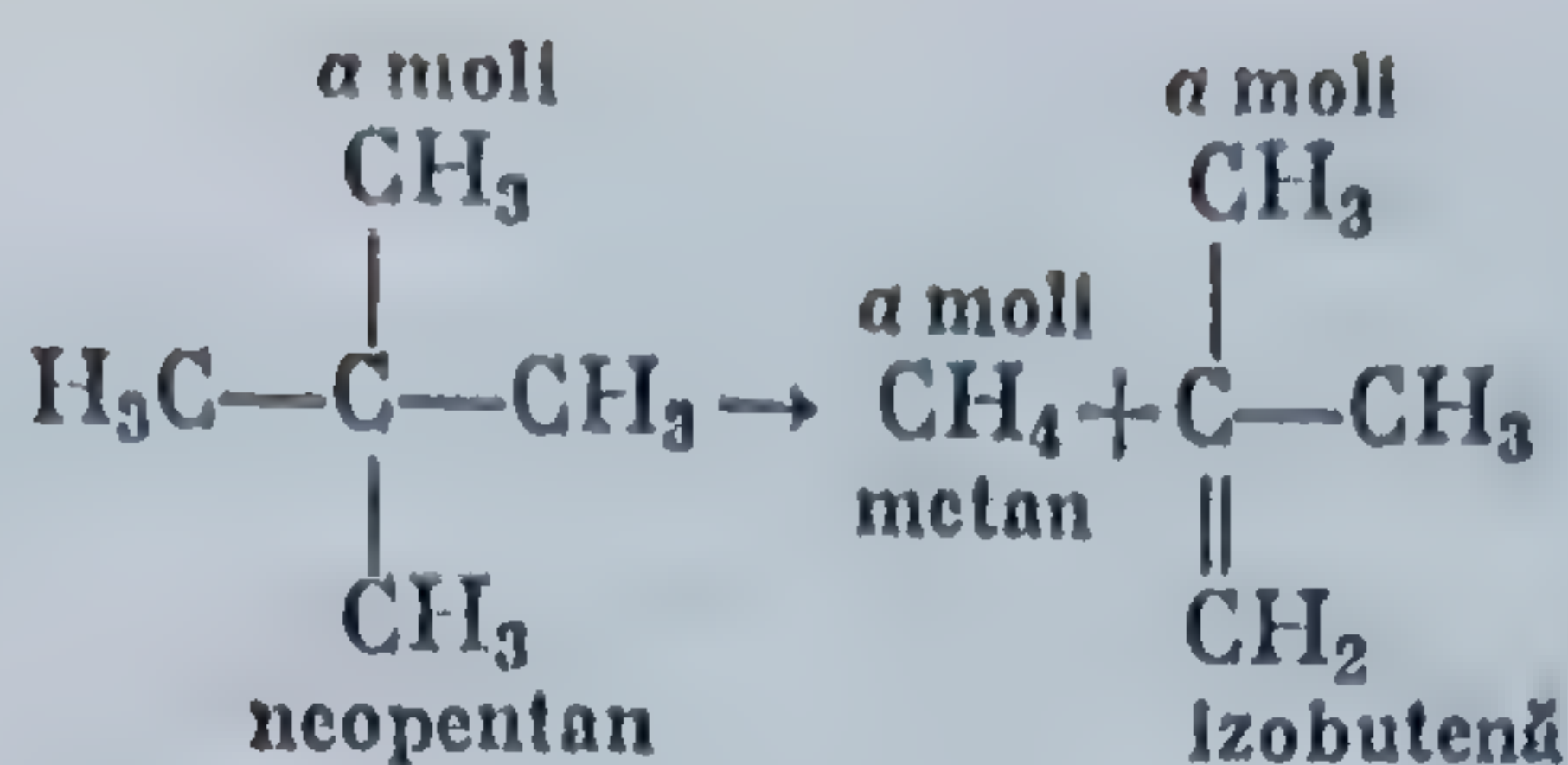
48. a) Considerăm că se obține 100 vol. amestec final. Scriem ecuațiile reacțiilor și notăm cu y — excesul de butan și cu x — vol. de 2-enă.



Putem constitui din relațiile (1) și (2) următorul sistem:

$$(1) \quad 4,546 + y + 2x = 100 - 22,727 - 27,273 = 50$$

$$\text{sau} \quad 4,545 + 4,545 + 18,182 - y + 18,182 - y + 4,546 + y + 4,546 + y + 2x + y = 100.$$



Moli izopentan descompuși = $3a + b + c + 3d + e$
 e = moli ipentan netransformat.

Moli neopentan descompuși = $a + e$
 e = moli neopentan netransformat.

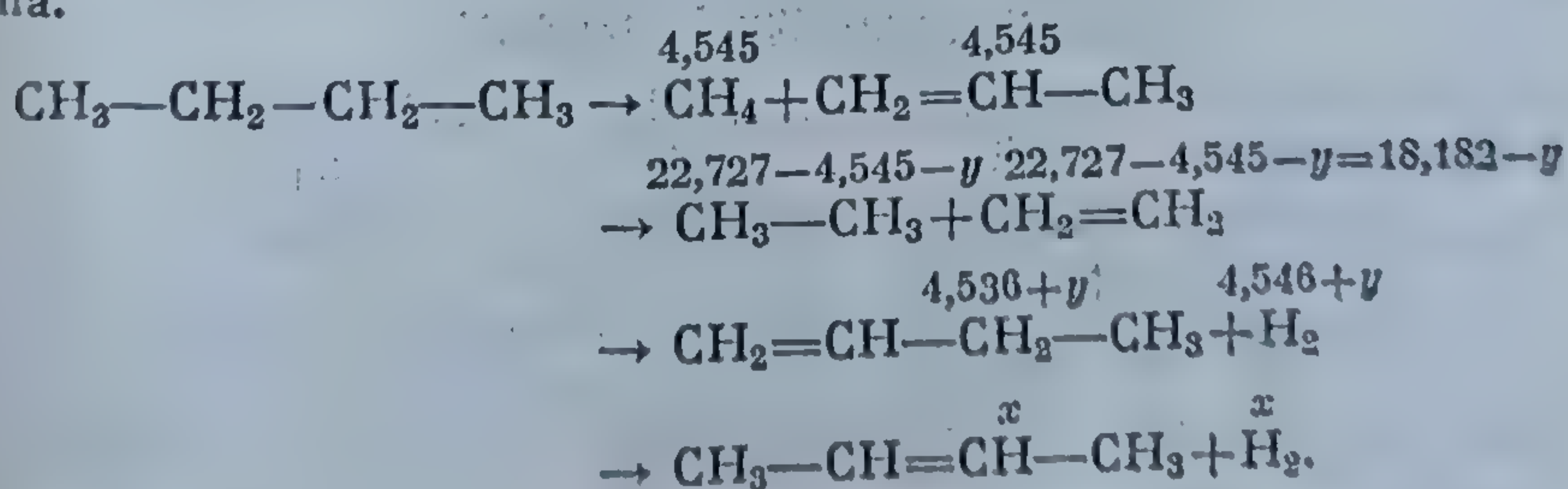
b) Scriem următoarele relații:

$$\begin{cases}
 \frac{2232 \left(1 - \frac{98,925}{100}\right)}{2} = 3d & \text{Soluție:} \\
 4a + b + c + 3d + 2e = \frac{2232}{72} = 31 & a = 1 \\
 \frac{3a + b + c + 3d + e}{a + e} = \frac{4,167}{1} & b + c = 5 \\
 4a + b + c + 3d = 21 & d = 4 \\
 & e = 5
 \end{cases}$$

Q_{confine} : 21 moli alchene + 19 moli alcani + 12 moli H_2 = 52 moli.

c) Din 31 moli amestec de pentani au rămas netransformați: $2e = 2 \cdot 5 = 10$ moli. Deci: $\eta = \frac{31 - 10}{31} \cdot 100 = 67,742\%$.

48. a) Considerăm că se obține 100 vol. amestec final. Scriem ecuațiile reacțiilor și notăm cu y — excesul de butan și cu x — vol. de 2-enă.



Putem constitui din relațiile (1) și (2) următorul sistem:

$$(1) \quad 4,546 + y + 2x = 100 - 22,727 - 27,273 = 50$$

$$\text{sau} \quad 4,545 + 4,545 + 18,182 - y + 18,182 - y + 4,546 + y + 4,546 + y + 2x + y = 100.$$

$$\text{Moli butan descompus} = \frac{696}{58} = 12.$$

Din descompunerea a 10 moli butan s-au obținut 20 moli amestec
20 moli + 2 moli butan în exces = 22 moli amestec final.

$$\text{Excesul de butan: } y\% = \frac{2}{22} \cdot 100 = 9,091\%.$$

$$\text{Deci } y = 9,091 \text{ (2).}$$

$$\text{Vom obține } x = 18,1815\%.$$

Se pot calcula mai departe celelalte rezultate cerute de problemă.

50. Notății: x — % propan dehidrogenat;

p — presiunea totală a am. gazos rezultat prin dehidrogenarea C_3H_8 (nu se include și H_2 existent în recipient).

$$p_{C_3H_8} = \frac{0,025(1-x)}{0,025(1+x)} \cdot p; \quad p_{C_3H_6} = \frac{0,025x}{0,025(1+x)} \cdot p; \quad p_{H_2} = 0,5 + \frac{0,025x}{0,025(1+x)} \cdot p$$

$$n = 0,025(1+x)$$

$$pV = nRT; \quad p = \frac{0,025(1+x)RT}{V}; \quad p_{C_3H_8} = 0,025(1+x) \frac{RT}{V};$$

$$p_{C_3H_6} = 0,025x \frac{RT}{V}; \quad p_{H_2} = 0,5 + 0,025x \frac{RT}{V};$$

$$K_p = \frac{x \left(0,5 + 0,025 \cdot x \cdot \frac{RT}{V} \right)}{1-x} = 2 \Rightarrow x = 0,2383.$$

Procentul de propan dehidrogenat la echilibru a fost 23,83%.

$$K_c = K_p(RT)^{-1}$$

$$K_c = 2(0,082 \cdot 673)^{-1} = 0,03624$$

	moli A/l	moli B/l	Total moli/l
51. a) inițial:	6,3	2,1	8,4
final:	$6,3 - 6,3x$	$2,1 + 6,3x$	8,4

$$K = \frac{2,1 + 6,3}{6,3 - 6,3x} = 4 \Rightarrow x = 0,73 \text{ este conversia maximă}$$

$$\text{Conversia de lucru: } x' = 0,73 \frac{80}{100} = 0,584.$$

b) Concentrațiile vor fi:

pentru A

$$\text{— la conv. de lucru } C_A = 6,3 - 6,3 \cdot 0,584 = 2,6208 \text{ moli/l;}$$

$$\text{— la conv. de echil. } C_A = 6,3 - 6,3 \cdot 0,73 = 1,701 \text{ moli/l.}$$

Analog pentru B

52.	moli NO	moli O ₂	moli NO ₂	Total moli
inițial:	1	1	0	2
final:	0,5	0,75	0,5	1,75

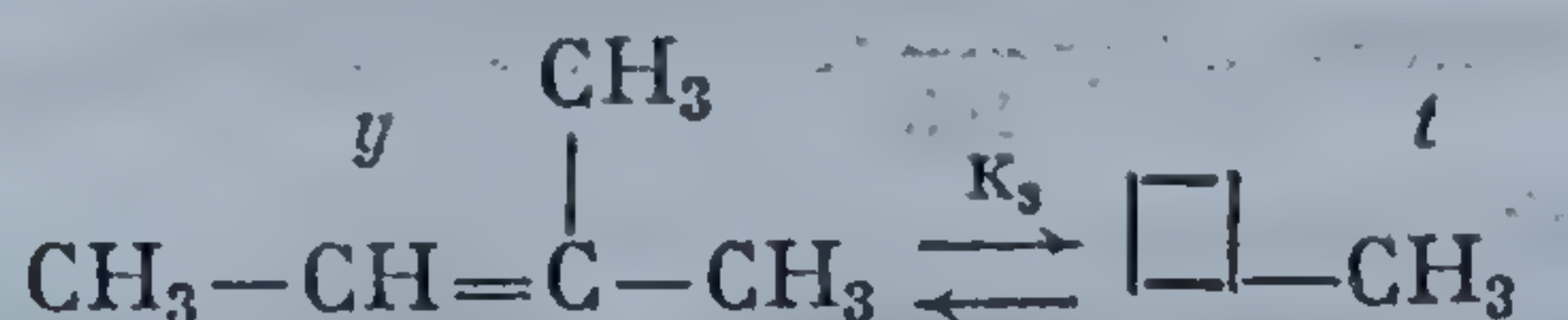
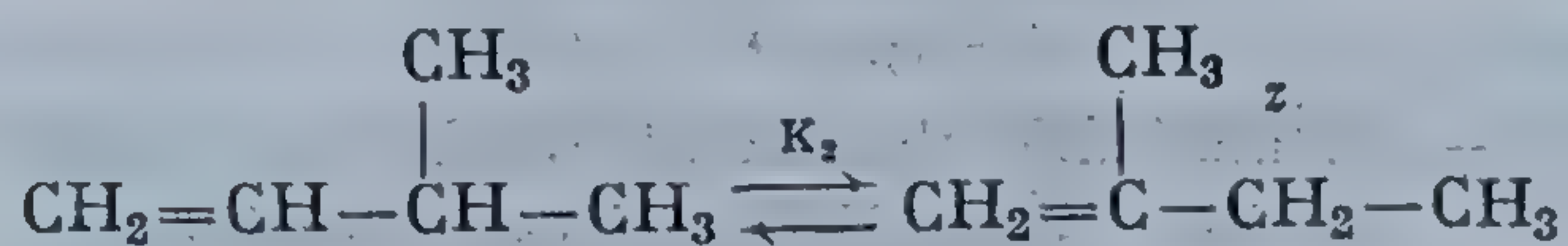
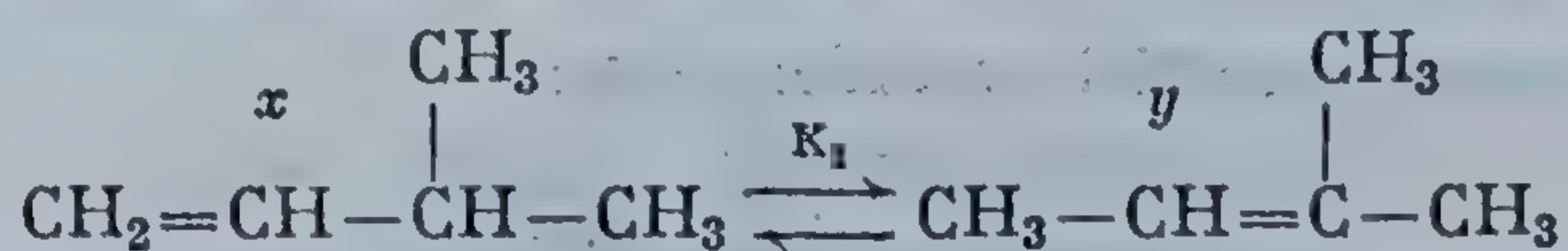
$$pV = nRT; 9 \cdot V = 1,75 \cdot 0,082 \cdot 298 \Rightarrow V = 4,7514 \text{ l}$$

$$K_c = \left(\frac{4,7514}{0,75} \right)^{0,5} = 2,517 \text{ (l/mol)}^{0,5}$$

$$K_p = \left(\frac{0,75}{1,75} \cdot 9 \right)^{-0,5} = 0,509 \text{ atm}^{-0,5}$$

$$K_x = \left(\frac{0,75}{1,75} \right)^{-0,5} = 0,6546$$

53. Ecuațiile reacțiilor sînt:



x, y, z, t — nr. moli substanțe conținute în amestecul final (100 moli)

$$K_1 = \frac{y}{x} = 2,3 \quad \text{de unde:} \quad x = 16,639\% \text{ 3 metilbutenă 1}$$

$$K_2 = \frac{z}{x} = 1,1 \quad y = 38,269\% \text{ 2 metilbutenă 2}$$

$$K_3 = \frac{t}{y} = 0,7 \text{ și } x + y + z + t = 100 \quad t = 26,7887\% \text{ metilciclobutan.}$$

55. $K_p = K_x$ pentru că $\Delta v = 0$. Calculul fracțiilor molare ale comp. la echil. este prezentat în tabelul 2.8.

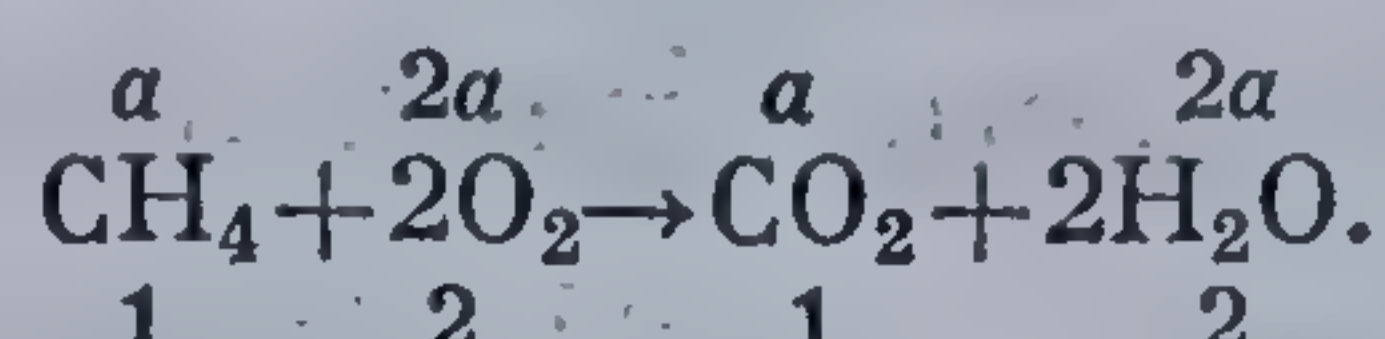
$$\text{a, b) } K_x = \frac{x_{\text{CO}}^2}{(1-x_{\text{CO}})^3} = 1,387 \Rightarrow x_{\text{CO}} = 0,541;$$

$$\text{c) } 1,387 = \frac{x_{\text{CO}}(1+x_{\text{CO}})}{(1-x_{\text{CO}})(2-x_{\text{CO}})} \Rightarrow x_{\text{CO}} = 0,561.$$

Tabelul 2.8. Calculul fracțiilor molare ale componentelor amestecului gazos rezultat după stabilirea echilibrului: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Nr. m ^{oli} în cazul:	Substanța	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	Gaz inert	Număr total de moli
a		$1-x_{\text{CO}}$	$1-x_{\text{CO}}$	x_{CO}	x_{CO}	—	2
b		$1-x_{\text{CO}}$	$1-x_{\text{CO}}$	x_{CO}	x_{CO}	2	4
c		$1-x_{\text{CO}}$	$2-x_{\text{CO}}$	$1+x_{\text{CO}}$	x_{CO}	—	4

56. a) Ecuația reacției de ardere este:



Notăm: x — nr. moli CH_4 din incintă înainte de reacție;

a — nr. moli CH_4 combustionat (reacționat).

Moli O_2 în incintă $= 2x + \frac{20}{100} \cdot 2x = 2,4x$ moli O_2 .

Avem raportul:

$$\frac{10}{100} = \frac{3,4x - 3a}{3,4x} \Rightarrow a = 0,98x$$

$x - 0,98x = 0,02x$ moli CH_4 au rămas nereacționați.

Deci: $0,02x = 2 \Rightarrow x = 100$ moli CH_4 inițiali

240 moli O_2 inițiali

$$M_{am} = 100 \cdot 16 + 240 \cdot 32 = 9\,280 \text{ g} = 9,28 \text{ kg}.$$

Conform legii conservării masei, masa incintei nu se schimbă pentru că ea nu comunică cu exteriorul.

Pct. b) și c) se rezolvă ținând cont de pct. a).

58. Notății: v_0^{NO} — viteza reacției necatalizate

v_1^{NO} — viteza reacției catalizate

$$\frac{v_1^{\text{NO}}}{v_0^{\text{NO}}} = \frac{e^{-E_1/RT}}{e^{-E_0/RT}} = e^{(E_0 - E_1)/RT} = e^{\frac{58\,500 - 32\,500}{2 \cdot 1\,273}} \approx 27\,231$$

Deci Pt mărește viteza de reacție de 27 231 ori.

Analog se calculează și mărirea vitezei de reacție la introducerea W.

$$r'_v = 32 \cdot 275 = 8\,800 \text{ cal/mol.}$$

Se calculează conform legii lui Hess căldura de formare a metanolului lichid

$$\Delta H_{f, \text{CH}_3\text{OH(liq)}} = -57,36 \text{ kcal/mol.}$$

Atunci căldura de formare a metanolului gazos va fi:

$$\Delta H' = r'_v + \Delta H_{f, \text{CH}_3\text{OH(liq)}} = 8,8 - 57,36 = -48,56 \text{ kcal/mol.}$$

61. a) Considerăm ordinul parțial de reacție ca fiind I și folosim formula:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{H}_2}^0}{C_{\text{H}_2}} \text{ pentru calculul lui } k.$$

Din tabelul 2.9 rezultă că valorile lui k nu sînt apropiate, deci reacția nu are ordinul parțial I. Considerăm ordinul II și folosim formula:

$$k = \frac{C_{\text{H}_2}^0 - C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2}^0 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot \tau} \text{ pentru calculul lui } k.$$

Tabelul 2.9. Valori ale constantei de viteză k la diferite momente τ , în cazul reacției de saturare a C_2H_2 , considerînd ordinul parțial de reacție egal cu I

τ , min	1	2	3	4	5
$k \cdot 10^{-2}$, min^{-1}	6,4540	6,2498	6,0700	5,9089	5,7536

Tabelul 2.10. Valori ale constantei de viteză k la diferite momente τ , în cazul reacției de saturare a C_2H_2 , considerînd ordinul parțial de reacție egal cu II

τ , min	1	2	3	4	5
$k \cdot 10^{-1}$, $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	3,3330	3,3286	3,3293	3,3328	3,3330

Din tabelul 2.10 rezultă că valorile lui k sînt apropiate. De aici tragem concluzia că reacția are ord. II.

$$k = \frac{3,333 + 3,3286 + 3,3293 + 3,3328 + 3,333}{5} = 3,331 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

$$b) v_0 = k \cdot C_{H_2}^0 = 3,331 \cdot 10^{-1} \cdot 0,2^2 = 133,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$C_{H_2} = \frac{C_{H_2}^0}{1 + k\tau \cdot C_{H_2}^0} = \frac{0,2}{1 + 3,331 \cdot 10^{-1} \cdot 120 \cdot 0,2} = 22,236 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$v = 3,331 \cdot 10^{-1} (22,236 \cdot 10^{-3})^2 = 1,647 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\frac{v_0}{v} = \frac{133,24 \cdot 10^{-4}}{1,647 \cdot 10^{-4}} \cong 81.$$

Deci v_0 scade după două ore, de aproximativ 81 ori.

$$c) \text{ După 60 min: } C_{H_2} = \frac{0,2}{1 + 3,331 \cdot 10^{-1} \cdot 60 \cdot 0,2} = 0,04 \text{ mol/l.}$$

62. Se aplică legea lui Hess.

63. a) Capacitatea calorică totală a calorimetrului va fi:

$$C_T = 20\,000 \cdot 1 + 1\,750 \cdot 0,09 = 20157,5 \text{ cal/}^\circ\text{C.}$$

Căldura degajată prin combustia amestecului binar este:

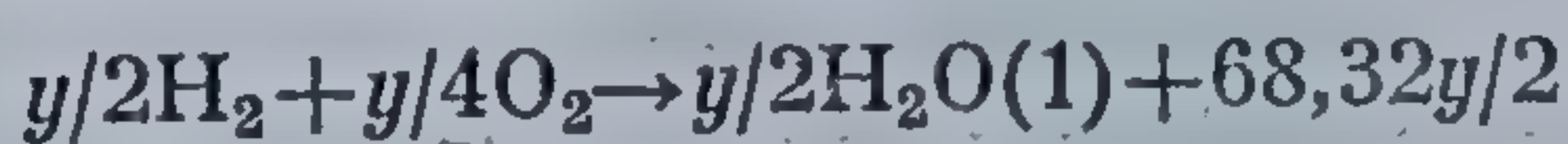
$$Q = C_T \cdot \Delta t = 20157,5 \cdot 53,26 = 1073,597 \text{ kcal}$$

$$M_{am \cdot x} = \frac{100}{67,22} \cdot 84 = 124,9628 \text{ g.}$$

$$\text{Moli CO în amestec} = \frac{124,9628 - 84}{28} = 1,463 \text{ moli CO.}$$

$$\Delta H = -67,64 \cdot 1,463 = -98,9573 \text{ kcal (eliberată prin arderea CO).}$$

$$1\,073,597 - 98,9573 = 974,6397 \text{ kcal (eliberată prin arderea } C_xH_y)$$



$$\begin{cases} 94,05x + 68,32y/2 = 649,76 \\ \frac{84}{12x+y} \cdot 649,76 = 974,6397 \Rightarrow 12x+y=56 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x=4 \\ y=8 \end{cases} \quad C_4H_8$$

Pct. b, c și d) se rezolvă ținând cont de a).

$$64. \tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{6,8} = 0,1019 \text{ h} \cong 6,115 \text{ min.}$$

$$65. \Delta H^{298} = -113,83 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_T = \Delta H^{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p) dT$$

$$(1): \Delta H_T = \Delta H^{298} + \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2-298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3-298^3) + \dots$$

Se calculează: $\Delta a = 11,08955$; $\Delta b = -0,010776$; $\Delta c = -4,7295 \cdot 10^{-8}$
 $\Delta H_{1283} = -111,316 \text{ kcal.}$

66. Căldura de reacție este minimă atunci când ΔH atinge un maxim. Condiția de determinare a punctului de extrem va fi:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = 0 \text{ deci } \Delta C_p = 0$$

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T; \Delta a = (7 + 0,5 \cdot 7) - 7,5 = 3; \Delta b = -0,948 \cdot 10^{-2}.$$

$$\text{Vom avea ecuația: } 3 - 0,948 \cdot 10^{-2} T = 0 \Rightarrow T = 316,4557^\circ \text{K}$$

$$\Delta H^{298} = 21,06 - 8,09 = 12,97 \text{ kcal/mol.}$$

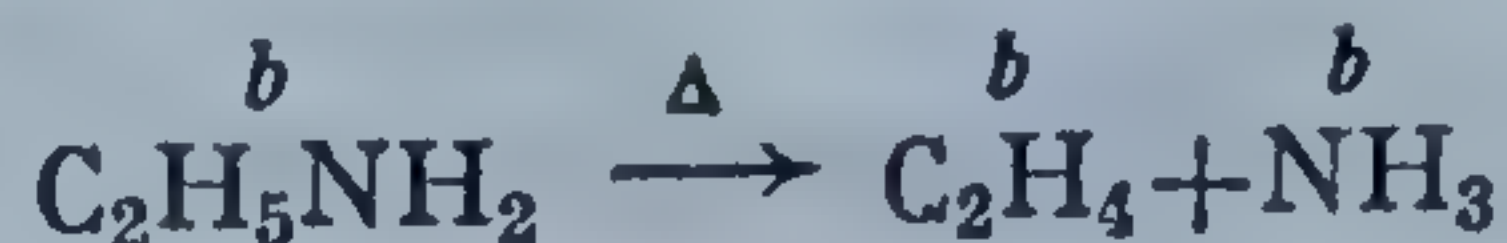
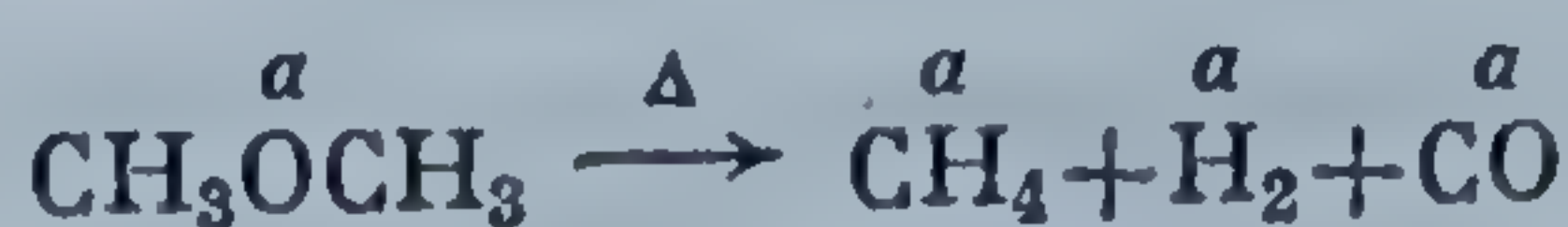
Folosind formula (1) din problema 65 vom calcula ΔH_{\max} :

$$\Delta H_{\max} = 14,5845 \text{ kcal/mol} - \text{valoarea căldurii de reacție minime.}$$

68. b) 100 moli amestec conțin: x moli $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
 y moli $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

$$\text{Formăm sistemul: } \begin{cases} \frac{40}{100} = \frac{16x + 32y}{60(x + y)} & \Rightarrow x = 50 \\ x + y = 100 & y = 50 \end{cases}$$

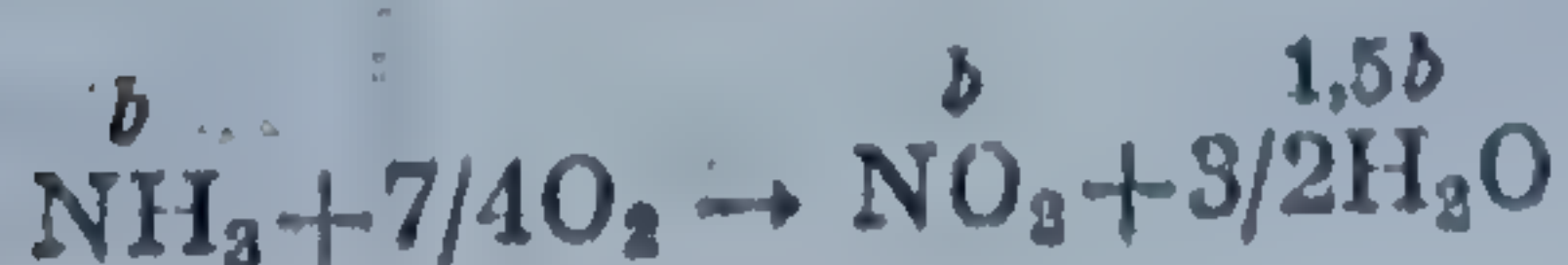
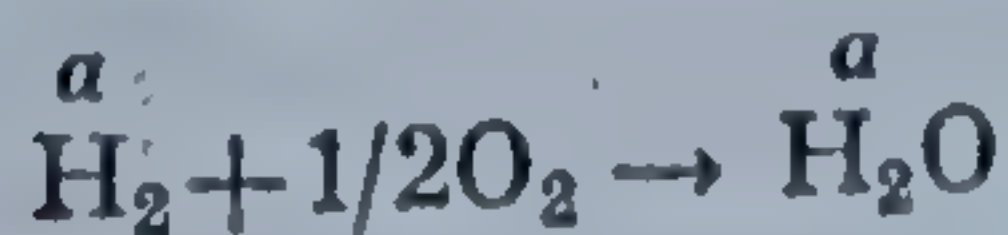
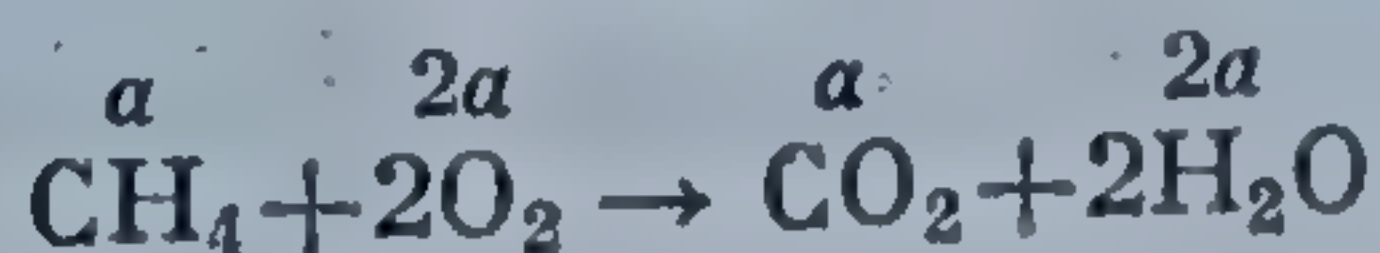
69. Ecuațiile reacțiilor sînt:



a, b moli substanțe în amestecul inițial.

$$3a + 2b - a - b = 2a + b \text{ moli}$$

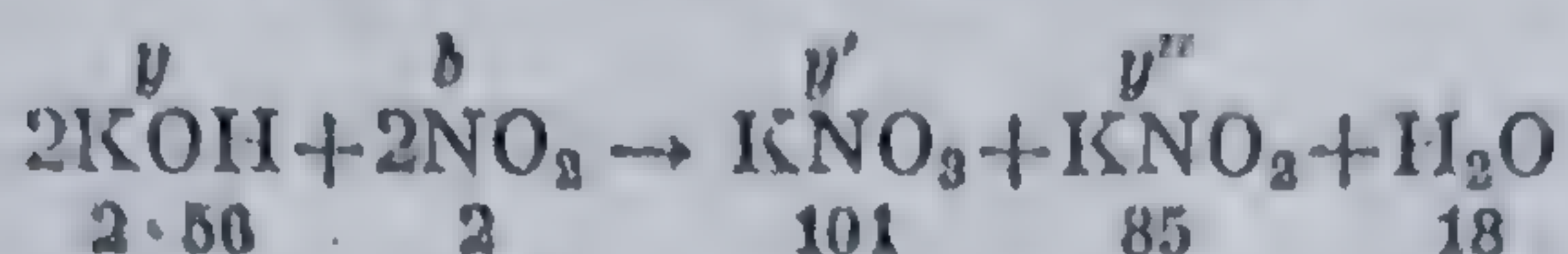
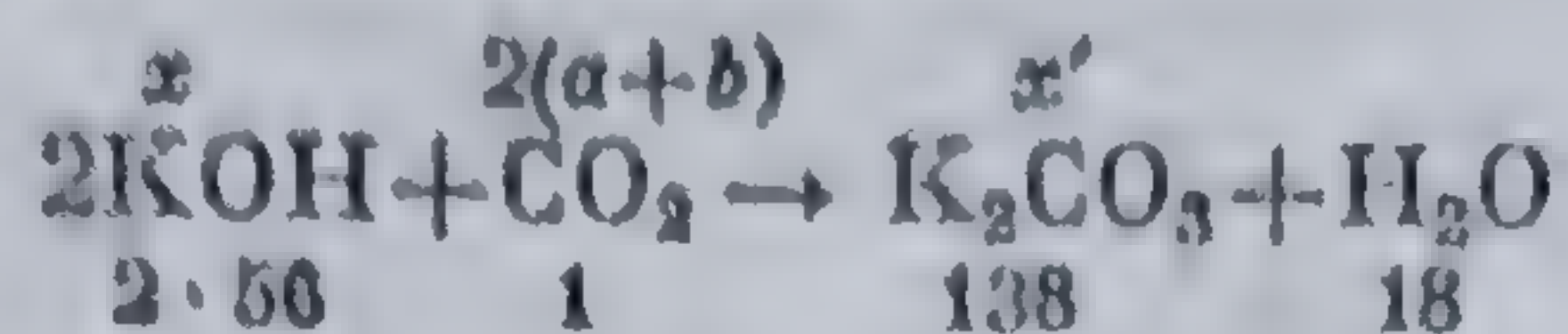
$$\frac{2a + b}{a + b} = \frac{133,333}{100} \quad (1)$$



$$\text{Moli } \text{CO}_2 = a + a + 2b = 2(a + b) \text{ moli}$$

$$\text{Moli } \text{NO}_2 = b \text{ moli}$$

$$\text{Moli } \text{H}_2\text{O} = 2a + 2b + 1,5b = 2a + 3,5b \text{ moli}$$



$$x' = 276(a + b) \text{ g K}_2\text{CO}_3$$

$$y' = 50,5b \text{ g KNO}_3$$

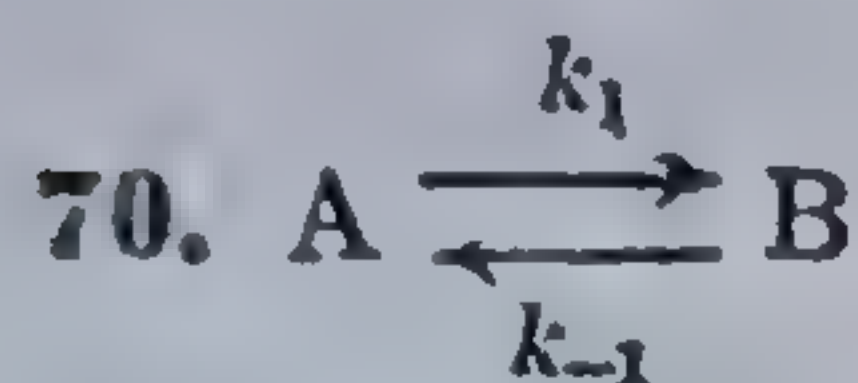
$$y'' = 42,5b \text{ g KNO}_2.$$

$$\text{Total săruri} = 276(a + b) + 50,5b + 42,5b = 276a + 369b$$

$$276a + 369b = 1014 \quad (2)$$

Din rel. (1) și (2) formăm un sistem care are soluția $a = 1 \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{O}$
 $b = 2 \text{ moli } \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2.$

Ținând cont de acestea se rezolvă punctele a, b și c.



$$K = \frac{k_1}{k_{-1}}; \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} = \frac{2}{C_A} \quad C_A = 3,2 \text{ mol/l}$$

$$C_{A \text{ inițial}} = 3,2 + 2 = 5,2 \text{ mol/l}$$

$$\eta = (2/5,2) \cdot 100 = 38,462\%.$$

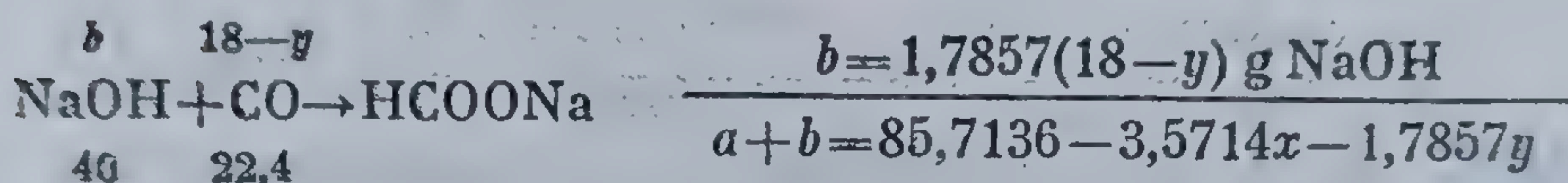
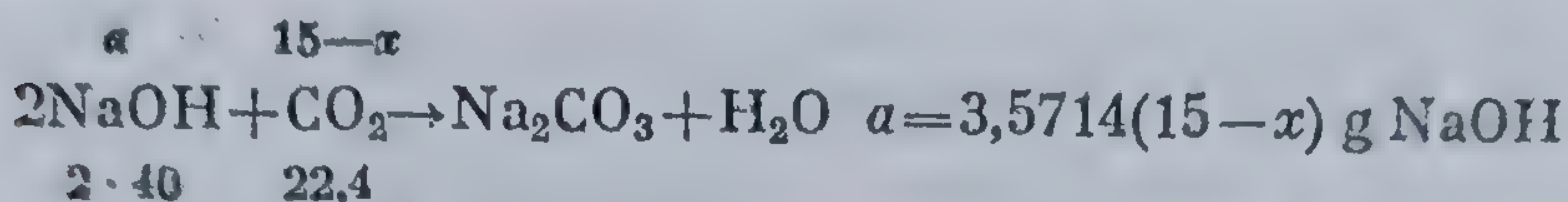
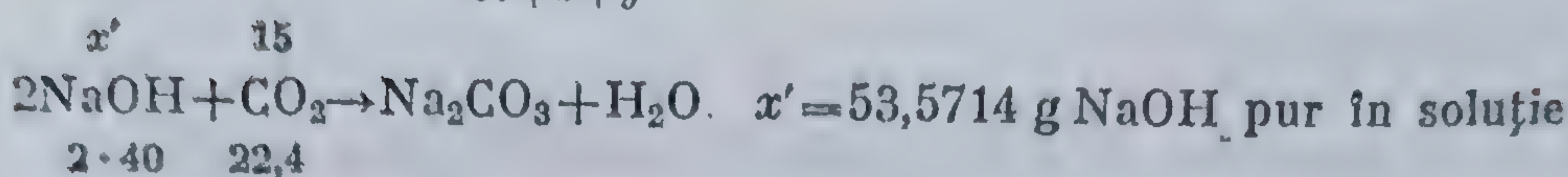
$$71. \text{ a) } 100 \text{ l amestec inițial conțin: } \begin{cases} 15 \text{ l CO}_2 \\ 18 \text{ l CO} \\ 0,5 \text{ l CH}_4 \\ 0,7 \text{ l Ar} \\ 1,5 \text{ l N}_2 \\ 64,3 \text{ l H}_2. \end{cases}$$

$$\text{După absorbție amestecul va conține: } \begin{cases} x \text{ l CO}_2 \\ y \text{ l CO} \\ 0,5 \text{ l CH}_4 \\ 0,7 \text{ l Ar} \\ 1,5 \text{ l N}_2 \\ 64,3 \text{ l H}_2 \end{cases} \quad V_{\text{am}} = 67 + x + y$$

$$\bar{M}_{\text{am}} = \frac{44x + 28y + 200,6}{67 + x + y}$$

Putem scrie relația:

$$\frac{5}{100} = \frac{\frac{44x}{67+x+y}}{\frac{44x+28y+206,6}{67+x+y}} \text{ sau: } 29,857x - y = 7,3786 \quad (1)$$



Dar: $a+b=53,5714$, iar $y=18-2x$ (2)

Din rel. (1) și (2) formăm un sistem care are soluția:

$$x = 0,7966 \text{ l CO}_2$$

$$y = 16,4067 \text{ l CO}$$

Ținând cont de acestea se pot rezolva punctele a, b și c.

72. a) Ecuația reacției este:



Cantitatea de Cl_2 stoichiometric necesară pentru a produce un debit de 10 kg/h sulfocloruri (170,5 g/mol) este:

$$G' = \frac{10}{170,5} \cdot 22,4 = 1,3138 \text{ m}^3 \text{ Cl}_2/\text{h} = 0,05865 \text{ kmol Cl}_2/\text{h}$$

Pentru gradul de transf. 90% debitul de Cl_2 va fi:

$$G = G' \cdot \frac{100}{90} = 0,06517 \text{ kmol Cl}_2/\text{h} = 1,4598 \text{ m}^3 \text{ Cl}_2/\text{h} = 4,627 \text{ kg Cl}_2/\text{h}$$

Debitul de SO_2 în exces de 100% față de Cl_2 este:

$$G_{\text{SO}_2} = 2 \cdot G \text{ kmoli/h} = 0,13034 \text{ kmol/h} = 8,34176 \text{ kg/h}$$

Debitul de gaze cu 20% SO_2 este:

$$G'' = G_{\text{SO}_2} \cdot \frac{100}{20} \text{ kg/h} = 8,34176 \cdot \frac{100}{20} = 41,7088 \text{ kg gaze/h}$$

Bilanț de materiale pe faza de amestecare:

$$41,7088 = G_{30\%} + G_{recirc.}$$

unde: $G_{30\%} = G_1$

$$G_{recirc.} = G_2.$$

Bilanț pe SO_2 :

$$41,7088 \cdot \frac{20}{100} = G_1 \cdot \frac{30}{100} + G_2 c$$

unde c este conc. în SO_2 a gazelor recirculate (egală cu concentrația în SO_2 a gazelor evacuate).

$$c = \frac{G_{SO_2} - G_{SO_2, react.}}{G_{gaze\ evac. (*)}} \cdot 100 = \frac{8,34176 - \frac{10}{170,5} \cdot 64}{37,9551} = 12,088\%$$

[(*) se calc. la pct. b]

$$c = 12,088\%.$$

b) Clorul consumându-se integral, debitul de gaze evacuate este:

$$G_{gaze\ evac.} = G_{gaze\ teșite\ de\ la\ amestecare} - G_{SO_2\ react.}$$

$$G_{gaze\ evac.} = 41,7088 - \frac{10}{170,5} \cdot 64 = 37,9551 \text{ kg/h.}$$

Înlocuind valoarea obținută pentru c în relația bilanțului parțial pe SO_2 avem:

$$\begin{cases} G_1 + G_2 = 41,7088 \\ 0,3G_1 + 0,12088G_2 = 41,7088 \cdot 0,2 \end{cases}$$

$$G_1 = 18,4238 \text{ kg/h gaze cu } 30\% SO_2$$

$$G_2 = 23,285 \text{ kg/h gaze recirculate.}$$

2.3. SUBSTANȚE LICHIDE

2.3.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Din HNO_3 concentrat și apă se obține o soluție de concentrație 63%. Care este densitatea acesteia dacă concentrația ei normală este 10,65?

R: $\rho = 1,065 \text{ g/cm}^3.$

2. 50 g soluție 1% H_2SO_4 se concentrează pînă la 45% prin amestecare cu H_2SO_4 pur, care se adaugă în porțiuni astfel încît de fiecare dată să se obțină mase de soluții numere întregi multipli de 5. Să se determine: a) masa soluției concentrate și concentrațiile soluțiilor obținute în etapele intermediare ale concentrării; b) la ce masă soluția va atinge concentrația de 98%.

R: a) 90 g; 10%; 17,5%; 23,846%; 29,286%; 34%; 38,125%; 41,765%; 45%; b) 2 475 g.

3. O persoană face baie la Slănic, într-o apă suprasaturată cu sare (NaCl). După uscare, persoana se spală succesiv cu cantități egale de apă obținîndu-se astfel trei soluții ce au concentrațiile procentuale $x_1\%$, $x_2\%$ și $x_3\%$. Știind că x_n (unde $n=1, 2, 3$) sînt cele mai mici numere pitagorice, să se afle care vor fi concentrațiile procentuală și procentuală molară a soluției rezultate prin amestecarea acestora.

R: $\sim 4\%$ NaCl ; 1,2678% NaCl .

4. Prin amestecarea unor mase egale din cinci soluții ale aceleiași substanțe, avînd concentrațiile procentuale în raportul 1:2:3:4:5, se obține o soluție de concentrație 30%. Care au fost cele cinci concentrații?

R: 10%; 20%; 30%; 40%; 50%.

5. Se obține o soluție de concentrație $n\%$ prin amestecarea a n soluții ale aceleiași substanțe. Cunoșcînd parametrii fiecărei soluții (masă și concentrație) se cere: a) să se deducă o formulă generală cu care să se poată calcula concentrația soluției finale; b) considerînd $n=3$; $C_1=1\%$; $C_2=0,1\%$; $m_1=1$; $m_2=0,1$; $m_3=3$, să se deducă valoarea lui C_3 .

Rezolvare

a) Notății: m_1, m_2, \dots, m_n — masele soluțiilor
 C_1, C_2, \dots, C_n — concentrațiile procentuale ale acestora

$$C_{n+1} = \frac{m_1 C_1 + m_2 C_2 + \dots + m_n C_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \quad (1)$$

b) Înlocuind în formula (1) obținem:

$$\frac{3}{100} = \frac{0,01 \cdot 1 + 0,001 \cdot 0,1 + 3 \cdot C_3}{1 + 0,1 + 3}$$

de unde rezultă: $C_3=3,763\%$.

6. Se dă o soluție 10 m H_2SO_4 cu $\rho=1,24 \text{ g/cm}^3$. Să se calculeze: concentrația procentuală de masă, normală, molară și titrul, precum și fracțiile molare ale componentelor soluției.

Rezolvare

Luăm în lucru 1 l soluție H_2SO_4 10 m care conține $10 \cdot 98 = 980$ g H_2SO_4 și are masa: $1\,000 \cdot 1,24 = 1\,240$ g.

$$C\% = \frac{980}{1\,240} \cdot 100 = 79,0323\%.$$

Normalitatea va fi dublul molarității pentru că masa unui mol de H_2SO_4 este egală cu de două ori masa unui echivalent de acid. Deci soluția de H_2SO_4 10 m va avea normalitatea 20. Apa conținută în soluție are masa: $1\,240 - 980 = 260$ g apă.

260 g apă 10 moli H_2SO_4

1 000 g apă m'

$$m' = 38,461 \text{ moli/1 000 g apă.}$$

Deci concentrația molară a soluției de H_2SO_4 este 38,461.

$$T = \rho \cdot C = 1,24 \cdot 0,790323 = 0,98 \text{ g/cm}^3 \text{ este titrul soluției.}$$

Fracțiile molare ale componentelor soluției:

$$\frac{260}{18} = 14,444 \text{ moli } \text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{980}{98} = 10 \text{ moli } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\hline 24,444 \text{ moli}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,444}{24,444} = 0,591$$

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10}{24,444} = 0,409.$$

7. 18 kg soluție H_2SO_4 8% își măresc masa cu 20% prin amestecarea cu o soluție de H_2SO_4 de concentrație necunoscută. Știind că soluția obținută conține cu 20% mai multă apă decât cea existentă la început în vas, să se afle: a) concentrația necunoscută și concentrația soluției finale; b) raportul masic și molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ și concentrațiile molare, valare, molale și procentuale molare ale soluțiilor ce intervin în problemă. (Se consideră $\rho_{\text{sol}} = 1 \text{ g/cm}^3$).

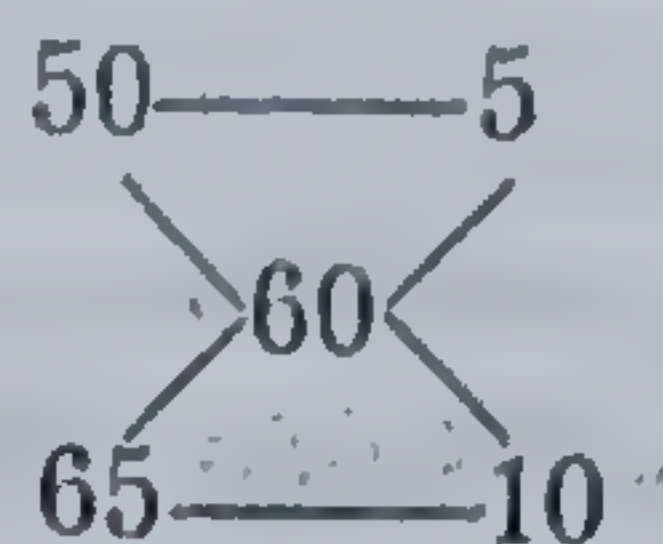
R: a) $C_1 = C_2 = 8\%$; b) rap. masic $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/11,5$; rap. molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/62,727$; 0,815 m; 1,63 n; 0,886 mol/1 000 g apă; 1,57% H_2SO_4 .

8. Se prepară 500 kg soluție HNO_3 60% prin amestecarea unor soluții de HNO_3 de concentrații: a) 50% și 65%; b) 30%, 61% și 80 kg

soluție HNO_3 65%. Aflați cantitățile de soluții necesare la preparare considerând procentele date în problemă ca fiind exprimate în: I: % greutate și II: % moli.

Rezolvare

I. a) Folosim regula dreptunghiului:



15p sol. 60% 5p sol. 50% 10p sol. 65%
500 kg a b

$a = 166,667$ kg sol. 50%

$b = 333,333$ kg sol. 65%

b) kg HNO_3 în 80 kg sol. 65% = $\frac{65}{100} \cdot 80 = 52$ kg HNO_3

kg HNO_3 în 500 kg sol. 60% = $\frac{60}{100} \cdot 500 = 300$ kg HNO_3

kg HNO_3 în sol. 30% și 61% = $300 - 52 = 248$ kg HNO_3

kg sol. 30% + kg sol. 61% = $500 - 80 = 420$ kg.

Notatii: x — kg sol. 30%

y — kg sol. 61%

Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 0,3x + 0,61y = 248 \\ x + y = 420 \end{cases}$$

Sistemul are soluția: $x = 26,45$ kg sol. 30%

$y = 393,55$ kg sol. 61%.

II. a) Aflăm concentrațiile procentuale ale celor două soluții:

— pentru soluția 50% în procente molare:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{50 \cdot 63}{50 \cdot 63 + 50 \cdot 18} \cdot 100 = 77,778\%$$

— pentru soluția 65% în procente molare:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{65 \cdot 63}{65 \cdot 63 + 35 \cdot 18} \cdot 100 = 86,667\%$$

— pentru soluția 60% în procente molare, care trebuie preparată

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{60 \cdot 63}{60 \cdot 63 + 40 \cdot 18} \cdot 100 = 84\%$$

Notăm: x — kg soluție 50% HNO_3
 y — kg soluție 65% HNO_3 .

Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 0,778x + 0,867y = 0,84 \cdot 500 \\ x + y = 500 \end{cases}$$

Sistemul are soluția: $x = 348,315$ kg sol. 50%
 $y = 151,685$ kg sol. 65%.

b) Concentrațiile procentuale ale celor trei soluții:
— pentru soluția 30% în procente molare:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{30 \cdot 63}{30 \cdot 63 + 70 \cdot 18} \cdot 100 = 60\%$$

— pentru soluția 61% în procente molare:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{61 \cdot 63}{61 \cdot 63 + 39 \cdot 18} \cdot 100 = 84,554\%$$

— pentru soluția 65% în procente molare:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{65 \cdot 63}{65 \cdot 63 + 35 \cdot 18} \cdot 100 = 86,667\%$$

$$\text{kg HNO}_3 \text{ pur în } 80 \text{ kg soluție } 65\% = \frac{86,667}{100} \cdot 80 = 69,3336 \text{ kg}$$

$$\text{kg HNO}_3 \text{ pur în sol. } 30\% \text{ și în sol. } 61\% = 420 - 69,336 = 350,6664 \text{ kg.}$$

Notăție: x — kg soluție 30%

y — kg soluție 61%.

Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 0,6x + 0,84554y = 350,6664 \\ x + y = 420. \end{cases}$$

Sistemul are soluția: $x = 18,1657$ kg sol. 30% molar
 $y = 401,8343$ kg sol. 61% molar.

9. Dintr-o soluție de H_2SO_4 98% cu $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$ se prepară 750 cm^3 soluție H_2SO_4 de concentrație 50% și $\rho = 1,39 \text{ g/cm}^3$. Calculați: a) volumul soluției 98% și al apei necesare la preparare; b) contracția de volum la obținerea noii soluții și interpretarea contracției; c) normalitatea, molalitatea, molaritatea, fracția molară a solutului și titrul noii soluții.

R: a) $289,069 \text{ cm}^3$ sol. H_2SO_4 98%; $510,612 \text{ cm}^3$ apă; b) $49,681 \text{ cm}^3$; c) $14,1837n$, $10,417 \text{ mol/l}$ 1000 g apă; $7,092m$; $X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,158$; $0,695 \text{ g/cm}^3$.

10. Se amestecă două soluții A și B ale unor substanțe, în proporție de 1 : 5. Dacă concentrațiile celor două soluții sînt 80% și respectiv 95%, se cere: 1) În cazul în care A și B sînt soluțiile uneia și aceleiași substanțe (H_2SO_4) să se afle concentrația procentuală și procentuală molară a soluției finale cînd: a) proporția este dată în masă și concentrațiile sînt procentuale sau procentuale molare; b) proporția este dată în moli și concentrațiile sînt procentuale sau procentuale molare; 2) În cazul în care A este soluție de NaOH și B este soluție de HNO_3 să se determine ceea ce se cere la punctul 1).

Rezolvare

1. a) În cazul cînd proporția este dată în masă iar concentrațiile sînt procentuale, notăm cu x — cantitatea de soluție de H_2SO_4 80% necesară la prepararea soluției finale. Cantitatea de soluție H_2SO_4 95% necesară la preparare este de $5x$ grame. Concentrația procentuală $C_1\%$ a soluției finale va fi:

$$C_1\% = \frac{0,8x + 0,95 \cdot 5x}{6x} \cdot 100 = 92,5\%.$$

Concentrația procentuală molară $p_1\%$ a soluției finale va fi:

$$p_1\% = \frac{\frac{0,8x + 5 \cdot 0,95x}{98}}{\frac{0,8x + 5 \cdot 0,95x}{98} + \frac{0,2x + 5 \cdot 0,05x}{18}} \cdot 100 = 69,378\%.$$

În cazul cînd concentrațiile soluțiilor folosite la preparare sînt procentuale molare și dacă luăm în lucru x moli din soluția 80%, vom avea:

$$0,8x \cdot 98 + 0,2x \cdot 18 = 82x \text{ g soluție } 80\%$$

Soluția 95% (moli) are concentrația procentuală:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{0,95 \cdot 98}{0,95 \cdot 98 + 0,05 \cdot 18} \cdot 100 = 99,043\%.$$

$$\text{Aceasta va conține: } 82x \cdot \frac{99,043}{100} \cdot 5 = 406,076x \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$82x \cdot \frac{0,957}{100} \cdot 5 = 3,924x \text{ g } \text{H}_2\text{O}$$

Concentrația procentuală $C_2\%$ a soluției finale va fi:

$$C_2\% = \frac{406,076x + 0,8x \cdot 98}{82x + 406,076x + 3,924x} \cdot 100 = 98,471\%$$

Concentrația procentuală molară $p_2\%$ a soluției finale va fi:

$$p_2\% = \frac{\frac{98,471}{98}}{\frac{98,471}{98} + \frac{1,529}{18}} \cdot 100 = 92,205\%$$

b) În cazul când proporția de amestecare (1 : 5) a celor două soluții este dată în moli, iar concentrațiile soluțiilor sînt procentuale. Considerăm că avem 100 g soluție A 80%. Aceasta va conține:

$$\frac{80}{98} = 0,8163 \text{ moli } H_2SO_4$$

$$\frac{20}{18} = 1,1111 \text{ moli } H_2O$$

Nr. moli soluție A = $0,8163 + 1,1111 = 1,9274$ moli

Nr. moli soluție B = $1,9274 \cdot 5 = 9,637$ moli.

Concentrația procentuală molară a soluției B este:

$$\% H_2SO_4 = \frac{\frac{95/98}{98} + \frac{5}{18}}{\frac{95}{98} + \frac{5}{18}} \cdot 100 = 77,726\% \text{ și } 22,274\% H_2O$$

Nr. moli H_2SO_4 pur în soluția B: $9,637 \cdot 0,77726 = 7,4905$ moli

Masa H_2SO_4 pur în soluția B: $7,4905 \cdot 98 = 734,07$ g H_2SO_4

Nr. moli H_2O în sol. B: $9,637 \cdot 0,22274 = 2,1465$ moli ceea ce corespunde cu 38,638 H_2O .

Masa soluției B este: $734,07 + 38,638 = 772,708$ g.

Concentrația procentuală $C_3\%$ a soluției finale este:

$$C_3\% = \frac{80 + 734,07}{872,708} \cdot 100 = 93,281\%$$

Concentrația procentuală molară $p_3\%$ a soluției finale va fi:

$$p_3\% = \frac{0,8163 + 7,4905}{9,637 \cdot 6} \cdot 100 = 14,366\%$$

În cazul când concentrațiile soluțiilor folosite la preparare sînt procentuale molare, proporția de amestecare rămînînd exprimată tot în moli.

Avem, deci, de amestecat 100 moli soluție A care conține: 80 moli H_2SO_4 și 20 moli H_2O , cu 500 moli soluție B care conține: $95 \cdot 5 = 475$ moli H_2SO_4 și $5 \cdot 5 = 25$ moli H_2O .

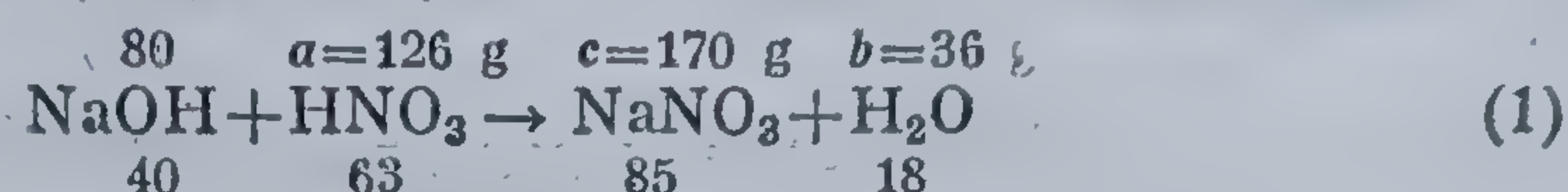
Concentrația procentuală molară $p_4\%$ va fi în acest caz:

$$p_4\% = \frac{80 + 475}{600} \cdot 100 = 92,5\%$$

Concentrația procentuală $C_4\%$ va fi:

$$C_4\% = \frac{92,5 \cdot 98}{92,5 \cdot 98 + 7,5 \cdot 18} \cdot 100 = 98,533\%$$

2. a) În cazul în care proporția de amestecare a soluțiilor este 1:5 în greutate, iar soluțiile amestecate sînt: soluție 80% NaOH și soluție 95% HNO₃. Ecuația reacției este:



Raportul stoichiometric: $\frac{\text{NaOH}}{\text{HNO}_3} = \frac{40}{63} = 0,635$.

Raportul realizat la amestecare: $\frac{\text{NaOH}}{\text{HNO}_3} = \frac{80}{95 \cdot 5} = 0,168$.

De aici rezultă că al doilea raport este mai mic decît primul ($0,168 < 0,635$), deci substanța de la numitor HNO₃ este în exces. Vom lucra cu NaOH.

Din reacția (1) rezultă: $a=126$ g HNO₃ au reacționat.

În soluția finală au rămas: $95 \cdot 5 - 126 = 349$ g HNO₃

g H₂O în sol finală $= 20 + 25 + 36 = 81$ g H₂O

NaNO₃ în sol finală $= 170$ g

Masa soluției finale $= 600$ g.

Concentrația procentuală a soluției finale va fi:

$$C_5\% = 58,167\% \text{ HNO}_3$$

$$C_6\% = 28,333\% \text{ NaNO}_3$$

$$C_7\% = 13,5\% \text{ H}_2\text{O}$$

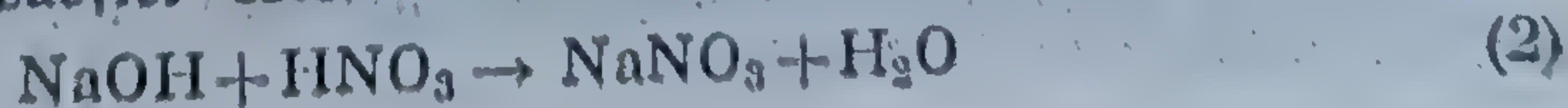
Concentrația procentuală molară a soluției finale va fi:

$$p_5\% = 46,012\% \text{ HNO}_3$$

$$p_6\% = 16,612\% \text{ NaNO}_3$$

$$p_7\% = 37,376\% \text{ H}_2\text{O}$$

În cazul cînd concentrațiile soluțiilor amestecate sînt procentuale molare, vor reacționa soluții de concentrații 80% NaOH și 95% HNO₃. Ecuația reacției este:



După cum se vede din reacția (2) raportul molar al reactanților este 1 : 1 iar raportul molar realizat la amestecare: $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 80/95 = 0,842$ este mai mic decât 1. De aici rezultă că substanța de la numitor (HNO_3) este în exces. Se va lucra cu NaOH . Luăm în lucru 100 moli soluție NaOH 80% molar. Aceasta va conține:

80 moli NaOH sau $80 \cdot 40 = 3\,200$ g NaOH ;

20 moli H_2O sau $20 \cdot 18 = 360$ g H_2O .

Masa soluției de $\text{NaOH} = 3\,200 + 360 = 3\,560$ g.

Masa soluției de $\text{HNO}_3 = 3\,560 \cdot 5 = 17\,800$ g.

Concentrația procentuală a acesteia va fi:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{95 \cdot 63}{95 \cdot 63 + 5 \cdot 18} \cdot 100 = 98,5185\%$$

Soluția de HNO_3 conține: $\frac{98,5185}{100} \cdot 17\,800 = 17\,536,293$ g HNO_3
respectiv: 278,354 moli HNO_3 și 263,707 g H_2O respectiv 14,6504 moli H_2O .

În soluția finală vom găsi:

$$278,354 - 80 = 198,354 \text{ moli } \text{HNO}_3$$

$$20 + 14,6504 + 80 = 114,6504 \text{ moli } \text{H}_2\text{O}$$

$$80 \text{ moli } \text{NaNO}_3$$

$$\text{Total moli} = 393,0044 \text{ moli soluție finală.}$$

Concentrația procentuală molară a soluției finale va fi:

$$p_8\% = 50,471\% \text{HNO}_3$$

$$p_9\% = 20,356\% \text{NaNO}_3$$

$$p_{10}\% = 29,173\% \text{H}_2\text{O}$$

Concentrația procentuală a soluției finale va fi:

$$C_8\% = 58,503\% \text{HNO}_3$$

$$C_9\% = 31,835\% \text{NaNO}_3$$

$$C_{10}\% = 9,662\% \text{H}_2\text{O.}$$

b) Dacă proporția de amestecare a soluțiilor este 1 : 5 în moli iar procente sînt în greutate.

Luăm în lucru 100 g soluție NaOH. Aceasta va conține:

$$\frac{80}{40} = 2 \text{ moli NaOH}$$

$$\frac{20}{18} = 1,111 \text{ moli H}_2\text{O}$$

$$\text{Total} = 3,111 \text{ moli soluție NaOH } 80\%.$$

Nr. moli soluție HNO_3 95% = $3,111 \cdot 5 = 15,555$ moli.

Concentrația procentuală molară a soluției 95% HNO_3 va fi:

$$\% \text{HNO}_3 = \frac{\frac{95}{63}}{\frac{95}{63} + \frac{5}{18}} \cdot 100 = 84,434\%.$$

$$\text{Soluția de } \text{HNO}_3 \text{ va conține: } \frac{84,434}{100} \cdot 15,555 = 13,1337 \text{ moli } \text{HNO}_3$$
$$2,4213 \text{ moli H}_2\text{O}.$$

Cum din reacția (2) raportul molar al reactanților este 1:1 iar pentru cazul nostru raportul $\text{NaOH}/\text{HNO}_3 = 2/13,1337 = 0,1523$, rezultă că substanța de la numitor (HNO_3) este în exces. Vom lucra cu NaOH. În soluția finală vom găsi:

$$13,1337 - 2 = 11,1337 \text{ moli } \text{HNO}_3$$

$$2 + 1,111 + 2,4213 = 5,5323 \text{ moli H}_2\text{O}$$

$$2 \text{ moli NaNO}_3$$

$$\text{Total} = 18,666 \text{ moli soluție finală.}$$

Concentrația procentuală molară a soluției finale va fi:

$$p_{11} = 59,647\% \text{HNO}_3$$

$$p_{12} = 10,715\% \text{NaNO}_3$$

$$p_{13} = 29,638\% \text{H}_2\text{O}$$

Concentrația procentuală a soluției finale va fi:

$$C_{11} = 72,237\% \text{HNO}_3$$

$$C_{12} = 17,508\% \text{NaNO}_3$$

$$C_{13} = 10,255\% \text{H}_2\text{O}.$$

În cazul în care concentrațiile procentuale ale soluțiilor amestecate sînt concentrații procentuale molare se vor amesteca: soluție 80% moli NaOH cu soluție 95% moli HNO_3 .

Vom lua în lucru 100 moli soluție NaOH care conține: 80 moli NaOH și 20 moli H_2O .

$100 \cdot 5 = 500$ moli soluție 95% HNO_3 vor conține: $95 \cdot 5 = 475$ moli HNO_3 și $5 \cdot 5 = 25$ moli H_2O .

În soluția finală vom avea:

$475 - 80 = 395$ moli HNO_3 respectiv 24 885 g HNO_3

$20 + 25 + 80 = 125$ moli H_2O respectiv 2 250 g H_2O

	<u>80 moli $NaNO_3$ respectiv 6 800 g $NaNO_3$</u>	
Total:	<u>600 moli</u>	<u>33 935 g</u>

Compoziția procentuală a soluției finale va fi:

$$C_{14} = 73,331\% \text{ } HNO_3$$

$$C_{15} = 20,038\% \text{ } NaNO_3$$

$$C_{16} = 6,631\% \text{ } H_2O$$

Compoziția procentuală molară a soluției finale va fi:

$$p_{14} = 65,833\% \text{ } HNO_3$$

$$p_{15} = 13,333\% \text{ } NaNO_3$$

$$p_{16} = 20,833\% \text{ } H_2O.$$

11. Se dau două soluții de NaOH, una de concentrație 48% și titru $0,729 \text{ g/cm}^3$ și alta de concentrație procentuală molară 20% și titru $0,496 \text{ g/cm}^3$. Determinați: a) câți cm^3 din fiecare soluție sînt necesari pentru a prepara 200 g soluție de NaOH 16% molar? b) dacă cele două soluții se amestecă în raport molar 1 : 3, care este concentrația procentuală și procentuală molară a soluției obținute? c) ce cantitate (g) de CO_2 impurificat cu aer (gaz care are $d_{aer} = 1,42$) este necesară pentru ca la barbotare într-o soluție de NaOH să se obțină 24 g amestec de sare acidă și sare neutră în raport molar 1 : 4.

Notă: Aerul conține în % vol.: 21% O_2 ; 0,03% CO_2 ; 78,97% N_2 .

R: a) $81,578 \text{ cm}^3$ sol 48%; $119,903 \text{ cm}^3$ sol. 20%; b) 39%; 22,337%; c) 12,1026 g.

12. a) Care sînt concentrațiile molale (m_1, m_2, \dots, m_n) ale soluțiilor apoase (de densități d_1, d_2, \dots, d_n) de substanță lichidă, de masă molară egală cu dublul echivalentului ($2E$) și densitate în stare pură d ?

b) Cu ce expresie se calculează molaritățile C_1, C_2, \dots, C_n soluțiilor [$C_n = f(d, d_n, E)$]?.

c) Ce valori numerice au densitățile d_1, d_2, \dots, d_n în cazul în care $m_n = C_n$.

Notă: Se consideră nulă contracția de volum la amestecare.

Rezolvare

a) Conform definiției concentrației molale scriem relațiile:

$$1\,000\text{ g H}_2\text{O} \dots\dots\dots m_1$$

$$\left(1\,000 + \frac{m_1 \cdot 2E}{2}\right) \cdot d_1 - m_1 \cdot 2E \dots\dots\dots m_1$$

$$\text{Deci: } 1\,000(1-d_1) = 2Em_1 \left(\frac{d_1}{d} - 1\right)$$

$$m_1 = \frac{1\,000(1-d_1)}{2E\left(\frac{d_1}{d} - 1\right)} = \frac{500(1-d_1)}{E\left(\frac{d_1}{d} - 1\right)}$$

$$\text{de unde: } m_n = \frac{500(1-d_n)}{E\left(\frac{d_n}{d} - 1\right)}$$

b) Conform definiției molarității scriem expresiile:

$$1\,000\text{ cm}^3\text{ sol.} \dots\dots\dots C_1$$

$$1\,000 + \frac{m_1 \cdot 2E}{d}\text{ cm}^3 \dots\dots\dots m_1$$

$$C_1 = \frac{1\,000m_1}{1\,000 + \frac{m_1 \cdot 2E}{d}} = \frac{1\,000m_1 \cdot d}{1\,000d + m_1 \cdot 2E}$$

Înlocuind pe m_1 cu expresia dedusă la pct. a) ajungem la relația:

$$C_1 = \frac{500d(1-d_1)}{E(1-d)}$$

Pentru calculul lui C_n vom folosi deci expresia:

$$C_n = \frac{500d(1-d_n)}{E(1-d)}$$

c) Când $m_n = C_n$ scriem relația:

$$\frac{500(1-d_n)}{E\left(\frac{d_n}{d} - 1\right)} = \frac{500d(1-d_n)}{E(1-d)}$$

De aici rezultă $d_n = 1$.

Deci: $d_1 = d_2 = \dots\dots\dots = d_n = 1$.

13. Ce cantitate de oleum cu 65% SO_3 liber este necesară pentru a obține oleum cu 20% SO_3 liber, prin amestecarea cu 17,8 kg H_2SO_4 80%?

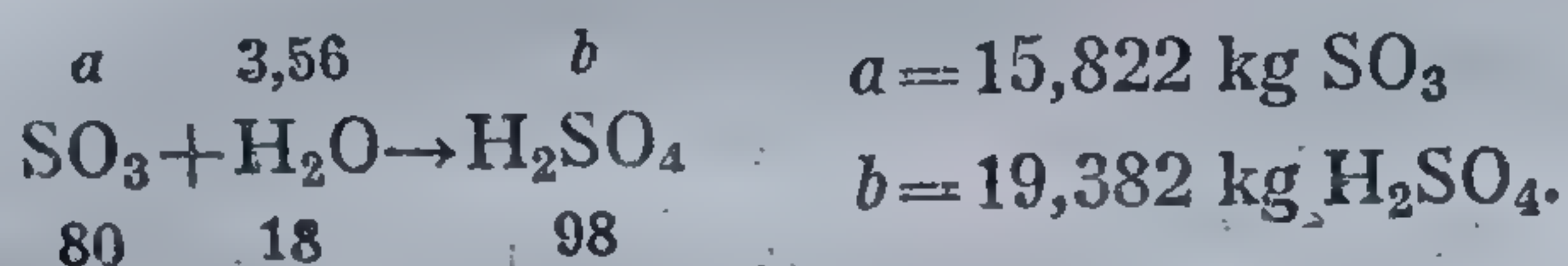
Rezolvare

Notatie: x — cantitatea (kg) de oleum 65% SO_3 .

$$x \text{ kg oleum conțin } \begin{cases} 0,65x \text{ kg } \text{SO}_3 \\ 0,35x \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%} \end{cases}$$

$$17,8 \text{ kg soluție } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 80\% conțin } \begin{cases} 17,8 \cdot \frac{80}{100} = 14,24 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ pur} \\ 3,56 \text{ kg } \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

$$(17,8+x) \text{ kg oleum } \begin{cases} 0,2(17,8+x) = 3,56 + 0,2x \text{ kg } \text{SO}_3 \\ 14,24 + 0,8x \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%} \end{cases}$$



Bilanț parțial pe SO_3 :

$$0,65x - 15,822 = 3,56 + 0,2x \Rightarrow x = 43,071.$$

Deci, cantitatea de oleum 65% SO_3 este egală cu 43,071 kg.

14. Pentru prepararea unei soluții de H_2SO_4 50% se folosesc 10 kg soluție H_2SO_4 25% și x kg oleum 65% SO_3 liber. Care este valoarea numerică a lui x și fracția molară a H_2SO_4 în soluțiile care intervin în problemă.

$$R: x = 3,87; x_{1\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,155; x_{2\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0577; x_{3\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,3053.$$

15. Soluția de HNO_3 20% se supune concentrării prin încălzire într-o coloană la 110–120°C. Din masă distilă o soluție acidă concentrată, în care raportul molar $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,6095$. Dacă randamentul de obținere a soluției concentrate este 95%, să se determine: a) care este concentrația (în procente de moli și de greutate) soluției acide concentrate; b) câte kg de soluție se supun concentrării pentru a se prepara 1 256 kg soluție concentrată?

$$R: a) 38,3215\% \text{ moli } \text{HNO}_3; 68,5\% \text{ greut. } \text{HNO}_3; b) 4\,528,21 \text{ kg.}$$

16. Ce cantitate de căldură se eliberează prin diluarea la 18°C a următoarelor soluții: a) 90 kg soluție H_2SO_4 80% până la obținerea a x kg soluție H_2SO_4 10% molar; b) 50 kg soluție NaOH 15% molar până la obținerea a y kg soluție NaOH 12,422%. Aflați valorile numerice care corespund literelor x și y .

Rezolvare

a) $\text{kg H}_2\text{SO}_4$ pur în soluția 80% = $90 \cdot \frac{80}{100} = 72 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$ respectiv 0,7347 kmoli H_2SO_4 .

$\text{kg H}_2\text{O}$ în aceeași soluție = 18 kg H_2O respectiv 1 mol apă.

Raport molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 0,7347/1 = 1 : 1,3611$.

Prin reprezentarea datelor din anexa 6 se realizează graficul din figura 2.4 din care se citește $\Delta H_s = -8 \text{ kcal/mol}$.

Efectul termic $Q_1 = -8 \cdot 734,7 = -5877,6 \text{ kcal}$.

Concentrația procentuală a soluției de H_2SO_4 10% molar va fi:

$$C\% = \frac{10 \cdot 98}{10 \cdot 98 + 90 \cdot 18} \cdot 100 = 37,692\%.$$

Notăție: a — kg H_2O necesară pentru diluare.

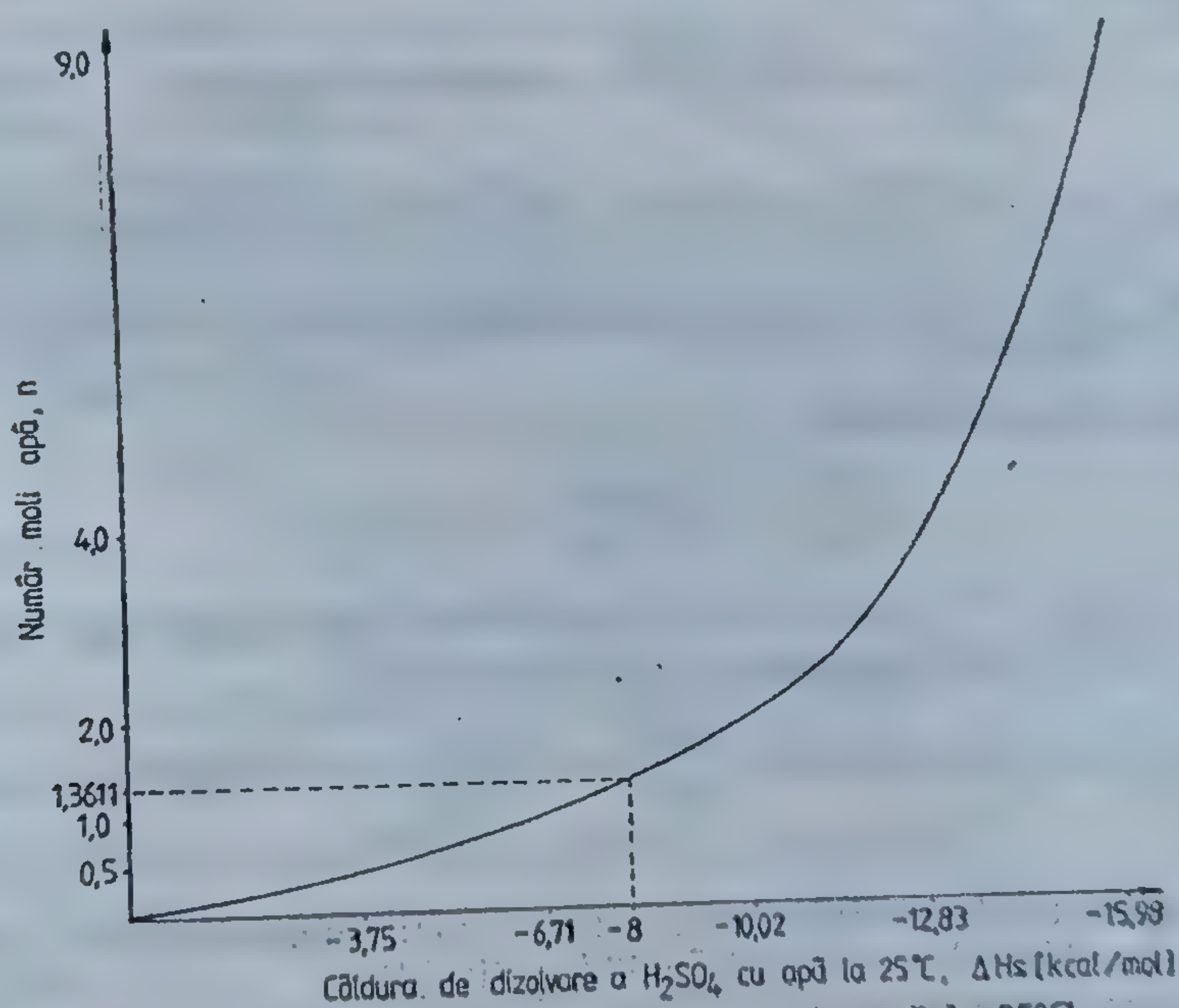


Fig. 2.4. Curba de dizolvare a H_2SO_4 în apă la 25°C.

Scriem relația:

$$\frac{37,692}{100} = \frac{72}{90+a}; a = 101 \text{ kg apă.}$$

$\text{kg H}_2\text{O}$ în soluția diluată = $101 + 18 = 119 \text{ kg}$ respectiv 6,6111 kmoli.

Masa soluției diluate este: $x = 90 + 101 = 191$ kg.
 Raportul molar $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O} = 0,7347/6,6111 = 1/9$.
 Folosind anexa 6 găsim:

$$Q_2 = 734,7(-15,98) = -11\,740,506 \text{ kcal.}$$

Căldura de diluare va fi:

$$Q_d = Q_2 - Q_1 = -11\,740,506 + 5\,877,6 = -5\,862,906 \text{ kcal.}$$

b) Concentrația procentuală a soluției de NaOH 15 molar este:

$$C\% = \frac{15 \cdot 40}{15 \cdot 40 + 85 \cdot 18} \cdot 100 = 28,169\%.$$

Notatie: b — kg apă folosite la diluare.

Putem scrie relația:

$$\frac{12,422}{100} = \frac{50 \cdot 28,169/100}{50 + b} \quad b = 63,3835 \text{ kg apă.}$$

$$y = 50 \frac{100 - 28,169}{100} + 63,3835 = 113,3835 \text{ kg soluție diluată.}$$

Masa H_2O din această soluție $= 63,3835 + 35,9155 = 99,3$ kg respectiv 5,5166 kmoli.

Raportul molar final:

$$\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,0845/40}{5,5166} = 1 : 15,667.$$

Din anexa 7 rezultă că la 3 moli NaOH corespund 47 moli H_2O sau la 1 mol NaOH corespund 15,6667 moli H_2O .

$$\text{Raportul molar inițial} = \frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,35211}{\frac{35,9155}{18}} = 1 : 5,6667.$$

Din anexa 7 rezultă că la 3 moli NaOH corespund 17 moli H_2O sau la 1 mol NaOH corespund 5,6667 moli H_2O .

De unde rezultă:

$$Q = n_{\text{NaOH}} \cdot \Delta H_d = 352,11(-3,283 + 3,113) = -59,859 \text{ kcal.}$$

17. Care a fost contracția de volum ce a avut loc la obținerea a 54,679 g soluție H_3PO_4 80% cu $\rho = 1,15 \text{ g/cm}^3$.

Se dau densitățile componentelor puri (la aceeași temperatură cu soluția obținută): $\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1,16 \text{ g/cm}^3$ și $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,998 \text{ g/cm}^3$.

Rezolvare

În soluția 80% H_3PO_4 se găsesc: $54,679 \cdot \frac{80}{100} = 43,7432 \text{ g } \text{H}_3\text{PO}_4$ pur și $10,9358 \text{ g } \text{H}_2\text{O}$.

$$\text{ml } \text{H}_3\text{PO}_4 \text{ pur} = \frac{43,7432}{1,16} = 37,70965 \text{ ml } \text{H}_3\text{PO}_4.$$

$$\text{ml } \text{H}_2\text{O} = \frac{10,9358}{0,998} = 10,95771 \text{ ml } \text{H}_2\text{O}.$$

Volumul teoretic al soluției: $37,70965 + 10,95771 = 48,66736 \text{ ml}$.

Volumul soluției reale: $\frac{54,679}{1,15} = 47,54696 \text{ ml}$.

Contrația de volum a soluției va fi:

$$\Delta V = 48,66736 - 47,54696 = 1,11776 \text{ ml} \sim 1,118 \text{ ml}.$$

18. Se amestecă 4 volume de heptan cu 9 volume de izooctan obținându-se 12 volume de soluție cu densitatea ρ . Calculați contrația de volum și valoarea lui ρ .

R: $\rho = 0,7958 \text{ g/cm}^3$; 1 volum.

19. Se spune că acidul sulfuric este un solvent protogenic mai acid decât acidul acetic. Demonstrați prin calcul această afirmație. Cum se comportă acidul percloric în soluții ce au drept solvenți acizii sulfuric și respectiv acetic?

Se dau constantele de autoprotoliză pentru: $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ și acid acetic $= 10^{-13}$.

Rezolvare

$$[\text{H}_3\text{SO}_4^+][\text{HSO}_4^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{SO}_4^+] = [\text{HSO}_4^-] = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-4}} = 0,0155 = 1,55 \cdot 10^{-2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-] = 10^{-13}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \sqrt{10^{-13}} = 3,162 \cdot 10^{-7}.$$

De aici rezultă că H_2SO_4 este un solvent protogenic mai acid ca acidul acetic.

HClO_4 ionizează considerabil în CH_3COOH comportându-se în acest solvent ca un acid tare:



El se poate folosi la titrarea unor baze organice.

HClO_4 ionizează doar ca acid slab în H_2SO_4



20. Amoniacul este socotit un solvent bazic sau protofilic iar MeOH și EtOH sînt și ei solvenți. Specificați cum se manifestă proprietatea de protofilicitate la cei doi alcooli față de NH_3 și cum se comportă un acid în fiecare din soluțiile celor trei solvenți. Se dau constantele de autoprotoliză pentru cei trei solvenți:

$$\text{NH}_3=10^{-32}; \quad \text{MeOH}=2 \cdot 10^{-17}; \quad \text{EtOH}=3 \cdot 10^{-20}.$$

21. Acidul sulfuric ionizează în proporție de 95% într-o soluție 0,06n. Care este pH-ul acestei soluții?

Rezolvare

$$[\text{H}_3\text{O}^+]=n \cdot C \cdot \alpha$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]=2 \cdot \frac{0,06}{2} \cdot 0,95=0,057 \text{ moli/l.}$$

$$\text{pH}=-\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH}=-\lg 0,057=1,244.$$

22. În 10 ml soluție 0,5n HCl se găsesc $5,546 \cdot 10^{21}$ particule (molecule și ioni). Care este gradul de disociere al HCl?

$$R: \alpha=84,16\%.$$

23. Determinați gradul de disociere a acidului formic într-o soluție 0,2n, cunoscînd $K_a=2,12 \cdot 10^{-4}$.

$$R: \alpha=3,2\%.$$

24. Calculați pH-ul unei soluții de amoniac 0,1n, cunoscînd valoarea constantei de bazicitate $K_b=1,71 \cdot 10^{-5}$.

$$R: \text{pH}=11,116.$$

25. Determinați pH-ul unei soluții 0,2m de NH_4Cl cunoscînd constanta de hidroliză a sării $K_h=5,5 \cdot 10^{-10}$. În ce proporție hidrolizează această sare?

Rezolvare

$$K_h=\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b} \Rightarrow K_b=\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_h}=\frac{10^{-14}}{5,5 \cdot 10^{-10}}=1,82 \cdot 10^{-5}$$



$$K_h=\frac{Ch \cdot Ch}{C-Ch}=\frac{h^2 \cdot C}{1-h}$$

$$5,5 \cdot 10^{-10}=\frac{h^2 \cdot 0,2}{1-h} \Rightarrow h=5,244 \cdot 10^{-5}.$$

Sarea hidrolizează în proporție de 0,005%

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[B^+]} \quad h < 0,01$$

$$K_h = \frac{[H^+]}{C} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{K_h \cdot C} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C}{K_b}}$$

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg C + \frac{1}{2} \lg K_b$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg C + \frac{1}{2} \lg K_b$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg 0,2 + \frac{1}{2} \lg 1,82 \cdot 10^{-5} = 4,9795 \sim 5$$

$$pH = 5.$$

26. Care este pH-ul și gradul de hidroliză al NaCN într-o soluție 0,01n?

Se cunoaște constanta de aciditate a HCN

$$K_a = 4 \cdot 10^{-10}.$$

$$R: pH = 10,7; h = 4,88\%.$$

27. La titrarea potențiometrică a unei soluții 2m de acid poliprotic (H_3PO_4) cu o bază tare (NaOH) de aceeași concentrație, se obține o curbă de titrare. Din aceasta se pot citi valorile pH-ului în punctele de echivalență corespunzătoare — în cazul nostru valorile pH-ului corespunzător celor trei trepte de neutralizare ale acidului. Calculați ce valori ale pH-ului s-au citit.

$$R: 4,66; 9,54; 12,75.$$

28. Ce volum de soluție 3n H_3PO_4 este necesar pentru neutralizarea pînă la fosfat primar de sodiu a 500 ml soluție 10n NaOH?

$$R: 5 \text{ l sol. } 3n H_3PO_4.$$

29. 1) Care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului oxidant binar ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) folosit în titrarea pînă la viraj a unei soluții apoase ce are drept solut un amestec de iodură și clorură de potasiu?

2) Explicați cu ajutorul reacțiilor chimice procesele care au avut loc la titrare.

3) Aflați limitele (maximă și minimă) între care variază conținutul procentual în potasiu al solutului.

$$R: 1) 12,5\% \text{ moli } K_2Cr_2O_7 \text{ și } 87,5\% \text{ moli } H_2SO_4; 27,637\% \text{ greut. } K_2Cr_2O_7;$$

$$72,363\% \text{ greut. } H_2SO_4; 3) 23,494\% < \%K < 52,349\%.$$

30. Care este presiunea osmotică la 20°C a unei soluții apoase de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ care conține 500 g solut la 3 l soluție?

R: 22,248 atm.

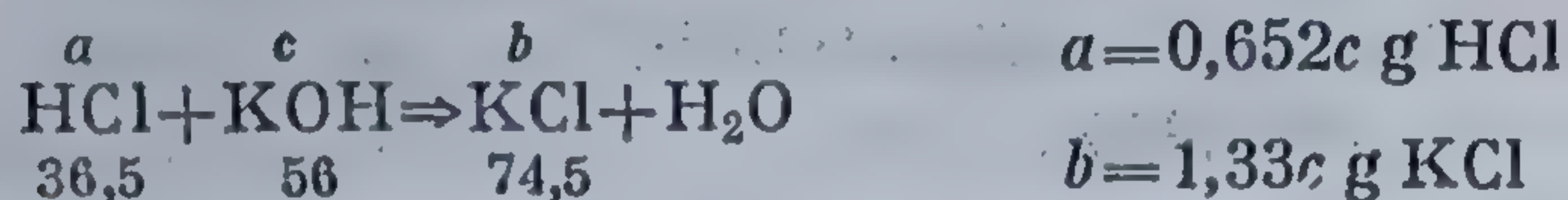
31. Care este presiunea osmotică la 10°C a unei soluții de zahăr ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) care se obține prin amestecarea: a) unor mase egale din două soluții de zahăr, una cu concentrația procentuală 1,5% și alta de concentrație procentuală molară 2,8%, densitatea soluției rezultate fiind $1,4 \text{ g/cm}^3$; b) unor soluții de zahăr cu concentrațiile 0,4m respectiv 0,15m, în raport volumic 1/5; c) unei soluții de zahăr cu concentrația 1,9m cu apă pînă la dublarea volumului inițial.

R: a) 17,513 atm; b) 2,128 atm; c) 22,045 atm.

32. Se amestecă două soluții de HCl și KOH de concentrații $C\%$ (greut.) egale, obținîndu-se o soluție ce conține 45% apă. Să se afle valoarea lui C . Discuție: particularizare pentru $C < 60$.

Rezolvare

I. Considerăm HCl în exces. Vom lucra deci cu KOH



100 g soluție KOH conțin: $c \text{ g KOH}$

100 — $c \text{ g H}_2\text{O}$

În 200 g soluție rămîn: $0,348c \text{ g HCl}$

$1,33c \text{ g HCl}$

$1,678c \text{ g subst. pure}$

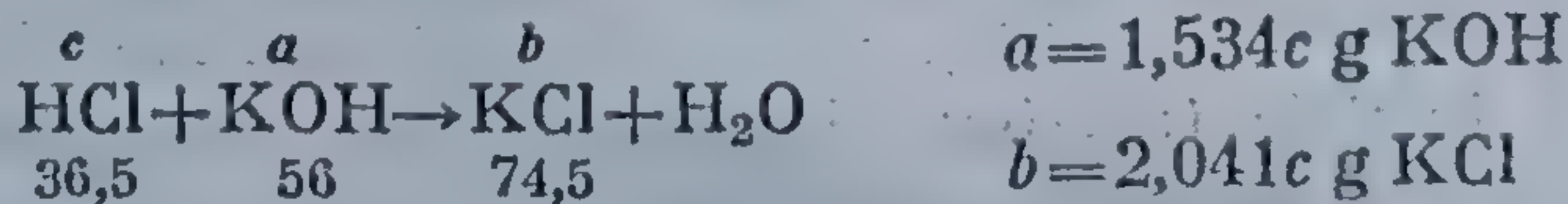
Restul: $200 - 1,678c \text{ g apă.}$

Putem scrie egalitatea:

$$\frac{45}{100} = \frac{200 - 1,678c}{200} \Rightarrow c = 65,554 \text{ (} c = C\%)$$

Deci: $C\% = 65,554\%$.

II. Considerăm KOH în exces. Vom lucra cu HCl



Total = $3,575c \text{ g subst. pure}$ în
200 g soluție

Apă în sol = $200 - 3,575c \text{ g apă.}$

Scriem relația:

$$\frac{45}{100} = \frac{200 - 3,575c}{200} \Rightarrow c = 30,7692.$$

Deci: $C\% = 30,7692\%$.

Pentru $C < 60$ corespunde cazul II atunci cînd $C \approx 30,77$ și KOH este în exces.

33. Se amestecă cantități egale de soluții de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și NaOH și se obține în final (după filtrare) o soluție care conține 25% sare și 10% bază. Calculați concentrația procentuală a soluțiilor inițiale și raportul (în g/g și mol/mol) cantităților de substanțe pure și de apă conținute în cele două soluții.

R: $C_{\text{CuSO}_4} = 75,075\%$; $C_{\text{NaOH}} = 41,081\%$; $\text{g CuSO}_4/\text{g NaOH} = 1,1696$; $\text{g H}_2\text{O}$ din sol. $\text{CuSO}_4/\text{g H}_2\text{O}$ din sol. $\text{NaOH} = 0,882$ respectiv rap. în moli sînt: 0,2924 și 0,882.

34. Ce cantitate de soluție mixtă de concentrație: 25% NaCl și 14% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ este necesară în reacția cu 500 g soluție H_2SO_4 60%?

R: $\sim 1,024$ kg.

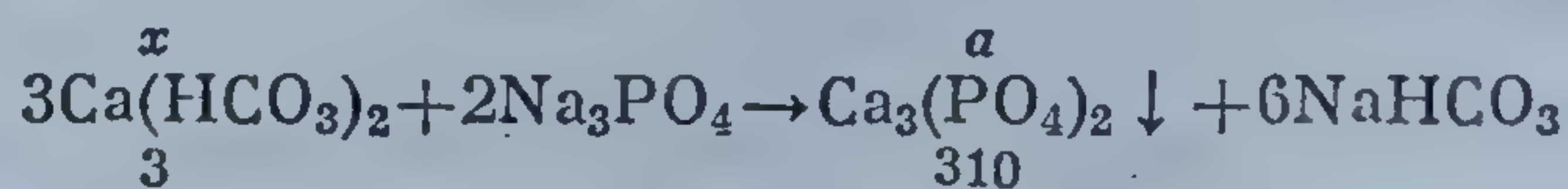
35. Cu ce randament are loc reacția de neutralizare a KOH cu HCl dacă reziduul obținut prin evaporarea soluției rezultate conține cantități egale de sare și bază?

R: 42,913%.

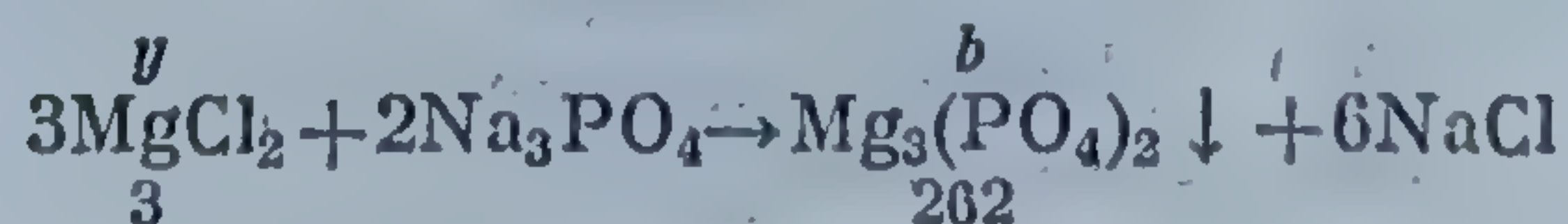
36. 3 l de apă cu 25° duritate conferită de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ și MgCl_2 se supune dedurizării. Astfel, după tratare cu fosfat trisodic și filtrare se obține un film uscat care cîntărește 1,329 g. Să se determine cantitățile inițiale de săruri din apa dură.

Rezolvare

Ecuatiile reacțiilor sînt:



$$a = 103,333x \text{ mg Ca}_3(\text{PO}_4)_2$$



$$b = 87,333y.$$

în care: x — milimoli $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ conținuți în apa dură;
 y — milimoli $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ conținuți în apa dură.

Formăm următorul sistem:

$$\begin{cases} 25 \cdot 3 \cdot 10 = 56(x+y) \\ 1\,329 = 103,333x + 87,333y. \end{cases}$$

Acesta are soluția: $x = 12,016$ mmoli $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

$$y = 1,377 \text{ mmoli } \text{MgCl}_2.$$

Respectiv în grame:

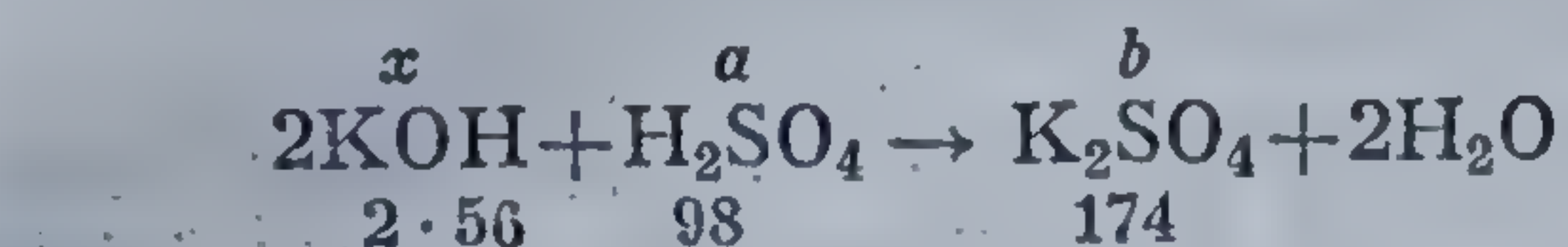
$$12,016 \cdot 162 = 1\,946,592 \text{ mg} = 1,947 \text{ g } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

$$1,377 \cdot 95 = 130,815 \text{ mg} = 0,131 \text{ g } \text{MgCl}_2.$$

37. Ce cantitate de soluție de H_2SO_4 de concentrație procentuală molară 60% trebuie să se adauge la 250 g soluție de KOH pentru ca după neutralizare să rezulte o soluție cu 45% sare. Care a fost concentrația procentuală și procentuală molară a soluției de KOH?

Rezolvare

Ecuatia reacției de neutralizare este:



în care: x — cantitatea de KOH cuprinsă în 250 g soluție;

$$a = 0,875x \text{ g } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ reacționat};$$

$$b = 1,5536x \text{ g } \text{K}_2\text{SO}_4.$$

Concentrația procentuală a soluției H_2SO_4 60% moli este:

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{60 \cdot 98}{60 \cdot 98 + 40 \cdot 18} \cdot 100 = 89,091\%.$$

Soluția rezultată la neutralizare are masa:

$$250 + \frac{100}{89,091} \cdot 0,875x = 250 + 0,982x$$

Putem scrie relația:

$$\frac{45}{100} = \frac{1,5536x}{250 + 0,982x} \Rightarrow x = 101,1964.$$

Concentrația procentuală a soluției de KOH este:

$$\% \text{greut. KOH} = \frac{101,1964}{250} \cdot 100 = 40,478\%.$$

Concentrația procentuală molară a soluției de KOH este:

$$\% \text{ moli KOH} = \frac{101,1964/56}{101,1964/56 + \frac{250 - 101,1964}{18}} \cdot 100 = 17,938\%$$

Cantitatea de soluție H_2SO_4 60% moli va fi:

$$\frac{100}{89,091} \cdot 0,875x = \frac{100}{89,091} \cdot 0,875 \cdot 101,1964 = 99,3892 \text{ g sol.} \approx 99,4 \text{ g}$$

sol. H_2SO_4 .

38. Se amestecă 250 cm^3 soluție 2n de NaOH, 75 cm^3 soluție 1n de HCl și o soluție xn de H_2SO_4 astfel încât să rezulte un litru soluție apoasă de săruri. Calculați concentrațiile: molară, procentuală și procentuală molară ($\rho_{\text{sol}} = 1,2 \text{ g/cm}^3$) pentru această soluție.

R: $x = 0,63$; 0,075 moli NaCl/l sol.; 0,2125 moli Na_2SO_4 /l sol.; 0,366% (greut.) NaCl; 2,514% (greut.) Na_2SO_4 ; 0,115% mol. NaCl; 0,3267% mol. Na_2SO_4 .

39. Prin amestecarea a trei soluții de baze: NaOH, KOH și NH_4OH se obține o soluție cu $\rho = 1,2 \text{ g/cm}^3$ care este caracterizată în același timp de următoarele concentrații: 0,546 molal NaOH; 0,32 normal KOH și 5% NH_4OH . Să se determine concentrațiile procentuale și fracțiile molare ale bazelor în această soluție.

Rezolvare

Luăm în lucru 1 000 g soluție cu $x \text{ g}$ apă

$\frac{1\,000}{1,2} \text{ cm}^3 \text{ sol.}$	$a \text{ g KOH}$	
$1\,000 \text{ cm}^3$	$0,32 \cdot 56 \text{ g KOH}$	$a = 14,933 \text{ g KOH}$
$1\,000 \text{ g apă}$	$0,546 \cdot 40 \text{ g NaOH}$	
$x \text{ g apă}$	a'	$a' = 0,022x \text{ g NaOH}$
1 000 g soluție conțin:			
	50 g NH_4OH		
	14,933 g KOH		
	0,022x g NaOH		
	x g apă.		

Vom avea deci egalitatea:

$$50 + 14,933 + 0,022x + x = 1\,000 \Rightarrow x = 914,938$$

$$\text{g NaOH în sol} = 0,022 \cdot 914,938 = 20,128 \text{ g NaOH.}$$

Concentrațiile procentuale ale bazelor în soluție sînt: 1,493% KOH; 5% NH₄OH; 2,013% NaOH

$$\begin{aligned}\frac{1,493}{56} &= 0,0267 \text{ moli KOH} & X_{\text{KOH}} &= 0,005 \\ \frac{5}{35} &= 0,1429 \text{ moli NH}_4\text{OH} & X_{\text{NH}_4\text{OH}} &= 0,027 \\ \frac{2,013}{40} &= 0,0503 \text{ moli NaOH} & X_{\text{NaOH}} &= 0,0095 \\ \frac{91,494}{18} &= 5,083 \text{ moli H}_2\text{O}\end{aligned}$$

Total moli sol. = 5,3029 moli.

40. În ce raport se vor amesteca două soluții 7% de NaOH și KOH astfel încît la barbotarea CO₂-ului prin soluția rezultată, aceasta să își mărească masa cu suma cantităților de baze din soluție?

Notă: În urma reacțiilor rezultă numai săruri acide.

R: $m_{\text{sol}} \text{ NaOH} / m_{\text{sol}} \text{ KOH} = 2,143/1$.

41. Dacă se amestecă volume egale de soluții de NaBr și AgNO₃ de concentrații egale 0,02n, va precipita AgBr? Se dă solubilitatea AgBr la 25°C ca fiind egală cu $7,92 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

Rezolvare

$$P_{\text{AgBr}} = S_0^2 = (7,92 \cdot 10^{-7})^2 = 6,273 \cdot 10^{-13}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ ioni gram/l.}$$

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-] = (0,01)^2 = 1 \cdot 10^{-4}$$

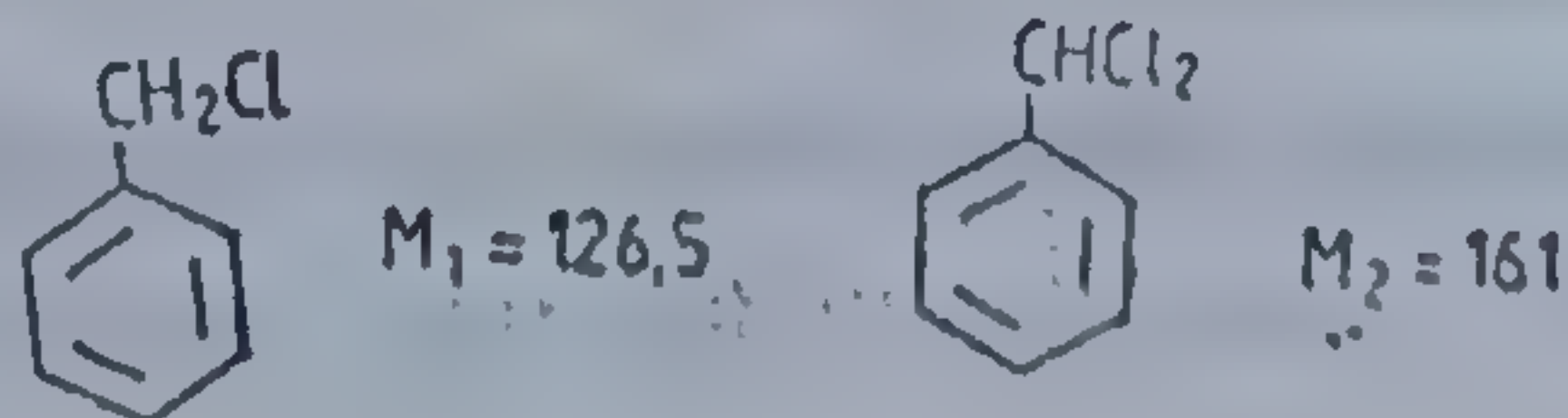
$1 \cdot 10^{-4} > 6,273 \cdot 10^{-13} \Rightarrow$ se va forma precipitat de AgBr.

42. Calculați pPb ce se obține la titrarea a 0,2 l soluție 0,01m azotat de plumb cu 19,99 cm³ soluție 0,2n acid sulfuric cunoscînd $P_{\text{PbSO}_4} = 2 \cdot 10^{-8}$.

R: pPb = 3,8357.

43. Un amestec de clorură de benzil și x% clorură de benziliden conține x% clor. Care este valoarea numerică a lui x și raportul molar al componentilor în amestec?

Rezolvare



Exprimăm conținutul în clor:

$$\frac{35,5}{126,5}(100-x) + x \frac{71}{161} = x \Rightarrow x = 33,42.$$

Amestecul conține: 33,42% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ și 66,58% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$

$$\frac{33,42}{161} = 0,2076$$

$$\frac{66,58}{126,5} = 0,5263.$$

Raportul molar: $\frac{\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}} = 1 : 2,535.$

44. Trietilalumiuniul este un lichid inflamabil.

La amestecarea acestuia cu o masă egală de apă se captează de trei ori mai puțin gaz decât în cazul în care substanța în exces ar reacționa total. Care este randamentul de captare a gazului și din ce clasă face parte acest gaz?

R: 70,413%; alcani.

45. În urma electrolizei cu anodi de grafit într-o celulă cu diafragmă a soluției obținute prin diluarea cu 400 g apă a 500 g soluție saturată de NaCl la $t^\circ\text{C}$, se obține un amestec gazos ternar. Acesta conține 3% (vol.) CO_2 și are la 20°C densitatea $\rho = 2,808 \text{ g/l}$. Determinați cantitatea de electricitate consumată la electroliza totală a clorurii dacă randamentul de curent este 90%.

Notă: considerăm că solubilitatea NaCl în soluția saturată la $t^\circ\text{C}$ este de 35 g NaCl/100 g H_2O .

Rezolvare

Amestecul gazos ternar conține: Cl_2 , O_2 și CO_2 (anexa 8).

$$\rho = \frac{pM}{RT} \Rightarrow M = \rho \frac{RT}{p}$$

$$M = 2,808 \frac{0,082 \cdot 293}{1} = 67,465 \text{ g/mol.}$$

Notăție: x — procentul volumic al clorului în amestec

$$\frac{x}{100} \cdot 71 + \frac{3}{100} \cdot 44 + \frac{97-x}{100} \cdot 32 = 67,465$$

$$x = 90.$$

Deci, amestecul va conține în % vol.: 3% CO₂, 90% Cl₂ și 7% O₂.
Din notă rezultă că solubilitatea NaCl în soluție saturată la t°C este 35 g NaCl/100 g apă. Se calculează concentrația procentuală a soluției saturate de NaCl:

$$\% \text{ NaCl} = \frac{35}{135} \cdot 100 = 25,926 \%$$

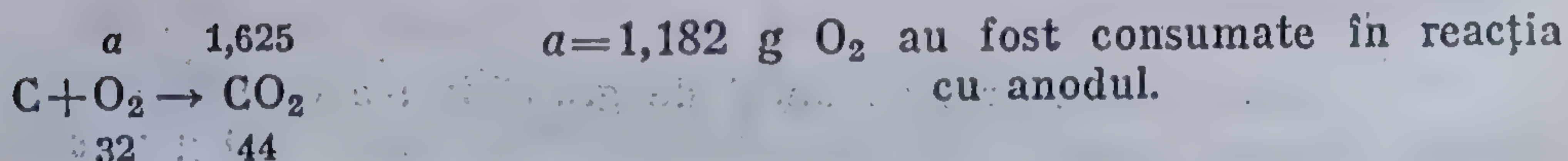
$$\text{g NaCl pur în 500 g sol. sat.} = \frac{25,926}{100} \cdot 500 = 129,63 \text{ g NaCl.}$$

$$\text{g Cl}_2 \text{ degajat} = \frac{129,63}{58,5} \cdot 35,5 = 78,664 \text{ g Cl}_2.$$

Compoziția procentuală în greutate a amestecului gazos ternar este:
94,723% Cl₂; 1,957% CO₂ și 3,32% O₂

$$\text{g CO}_2 \text{ degajat} = \frac{78,664}{94,723} \cdot 1,957 = 1,625 \text{ g}$$

$$\text{g O}_2 \text{ degajat} = \frac{78,664}{94,723} \cdot 3,32 = 2,757 \text{ g.}$$



$$\text{Total g O}_2 \text{ degajat} = 2,757 + 1,182 = 3,939 \text{ g O}_2.$$

La anod s-au degajat deci: 3,939 g O₂ și 78,664 g Cl₂.

Cantitățile de electricitate necesare pentru degajarea acestor gaze sînt:

$$q_1 = \frac{3,939 \cdot 96\,500}{32 \cdot 3\,600} = 3,3 \text{ Ah}$$

$$q_2 = \frac{78,664 \cdot 96\,500}{35,5 \cdot 3\,600} = 59,398 \text{ Ah}$$

$$q_1 + q_2 = 62,698 \text{ Ah.}$$

Aceasta este cantitatea teoretică de electricitate necesară degajării celor două gaze. Aplicînd însă randamentul de curent, obținem cantitatea practică de electricitate, de altfel cea folosită, consumată la electroliză:

$$q_p = 62,698 \cdot \frac{100}{90} = 69,6644 \text{ Ah.}$$

46. Ce cantitate de curent la un randament de 95% este necesară pentru reducerea dinitrotoluenului la diamină cu un randament de 97%.

După reducere, amestecul final conține dinitrotoluen și 20 g diamină. Care este compoziția în procente de greutate și de moli a acestuia?

R: 57,212 Ah; % greut.: 95,589% diamină; 4,411% dinitrotoluen; % moli: 97% diamină; 3% dinitrotoluen.

47. La electroliza în topitură a 133 g amestec de cloruri alcaline, după un timp de 35 min, se depun la catod ambele metale. Se folosește în acest scop un curent de 100 A la un randament de 92%. Știind că raportul maselor de cloruri alcaline conținute în amestec este 1 : 1,2735, să se determine formulele chimice ale clorurilor alcaline și compozițiile procentuale molare și masice ale amestecului de cloruri electrolizate și amestecului de metale obținut la catod.

R: NaCl, KCl; am. cloruri: % moli: 50% NaCl și 50% KCl; % greut.: 56,015% KCl; 43,985% NaCl; am. metale: % moli: 50% Na și 50% K; % greut.: 62,903% K și 37,097% Na.

48. Ce cantitate de CH_3COOH pur sau apă trebuie adăugată la 15 kg soluție 80% CH_3COOH pentru a obține o soluție de CH_3COOH seminormală. (Se consideră pentru toate soluțiile $\rho_{\text{sol}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$). Care este concentrația procentuală molară a celor două soluții?

R: 386,3636 kg apă; 55,545% CH_3COOH și 0,848% CH_3COOH .

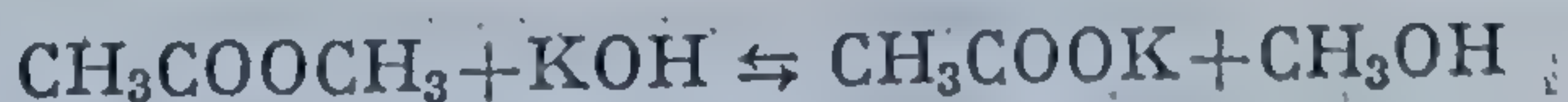
49. Să se calculeze randamentul de formare a acetatului de metil dacă raportul reactanților este 2 : 3 iar constanta de echilibru $K_c = 4,1$.

R: 78,76%.

50. Se esterifică acidul propanoic cu alcool metilic, raportul reactanților fiind 1 : 1. După un timp se stabilește echilibrul avînd drept caracteristică măsurabilă $K_c = 4$. Determinați randamentul cu care s-a făcut esterificarea și compoziția (% moli și % greut.) inițială și la echilibru a masei de reacție.

R: $\eta = 66,667\%$; inițial: % moli: 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; 50% CH_3OH ; % greut.: 69,811% $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; 30,189% CH_3OH ; la echilibru: % moli: 16,65% $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; 16,65% CH_3OH ; 33,35% ester; 33,35% H_2O ; % greut.: 23,247% $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; 10,053% CH_3OH ; 55,374% ester; 11,326% H_2O .

51. Acetatul de metil se saponifică cu KOH conform reacției:



care are loc după o cinetică de ordinul doi.

Calculați timpul necesar ca esterul să ajungă la o conversie de 50%. La această temperatură s-a determinat constanta de viteză $k = 0,78 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ iar concentrațiile inițiale de ester și hidroxid au fost egale fiecare cu 10 moli/l.

R: 7,692 min.

52. Energia de activare a reacției necatalizate de hidroliză a zaharozei în soluție de HCl este 25,6 kcal/mol. Dacă se introduce în soluție o enzimă numită „invertază” energia de activare scade la 9,4 kcal/mol. Știind că ambele experimente au avut loc la aceeași temperatură 33°C și în aceleași condiții de concentrație, să se calculeze creșterea vitezei de reacție cauzată de introducerea enzimei.

Rezolvare

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{e^{-E_1/RT}}{e^{-E_0/RT}} = e^{(E_0 - E_1)/RT}$$

$$\frac{v_1}{v_0} = e^{\frac{25\,600 - 9\,400}{2 \cdot 308}} = 3,1335 \approx 3.$$

Deci, viteza de reacție, prin introducerea enzimei, se mărește de 3 ori.

53. În ce raport se găsesc cantitățile de alcool etilic și uree, care sînt conținute în volume egale de soluție și la aceeași temperatură, pentru a forma soluții izotonice.

R: 1 : 1,304.

54. Pentru obținerea nitrobenzenului se nitrează benzenul cu amestec sulfonitric care conține: 17,8% HNO_3 și 56,985% H_2SO_4 . După reacție se obține un acid epuizat cu 1,6% HNO_3 și 67,483% H_2SO_4 . Acesta, după amestecare cu HNO_3 96% și H_2SO_4 98%, se regenerează și se reintroduce în procesul de nitrare ca amestec sulfonitric de compoziție mai sus menționată. Care sînt cantitățile de acizi concentrați și acid epuizat necesare pentru obținerea a 1,5 t amestec sulfonitric?

Rezolvare

$$\begin{cases} 1\,500 \text{ kg amestec sulfonitric} \\ \text{conțin:} \end{cases} \begin{cases} \frac{17,8}{100} \cdot 1\,500 = 267 \text{ kg } \text{HNO}_3 \\ \frac{56,985}{100} \cdot 1\,500 = 854,775 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{cases}$$

Notăm: x — kg acid epuizat care conțin: $\begin{cases} 0,016x \text{ kg } \text{HNO}_3 \\ 0,67483x \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{cases}$

y — kg HNO_3 96% care conțin 0,96y kg HNO_3

z — kg H_2SO_4 98% care conțin 0,98z kg H_2SO_4 .

Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 0,016x + 0,96y = 267 \\ 0,67483x + 0,98z = 854,775 \\ x + y + z = 100 \end{cases}$$

Acesta are soluția: $x = 1\,186,4812$ kg acid epuizat.

$$y = 258,3108 \text{ kg HNO}_3 \text{ 96\%}$$

$$z = 55,2080 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}.$$

55. Se nitrează 1 847 kg toluen cu un amestec sulfonitric care este un amestec echimasic de soluție HNO_3 63% soluție H_2SO_4 98% și apă. Știind că pentru nitrarea unui mol de toluen se introduc 15 moli amestec sulfonitric, masa de reacție finală conținând 1,847% (greut.) toluen, să se determine: a) compoziția procentuală molară a amestecului echimasic; b) randamentul nitrării; c) greutatea și compoziția (% greutate și % moli) masei de reacție finale.

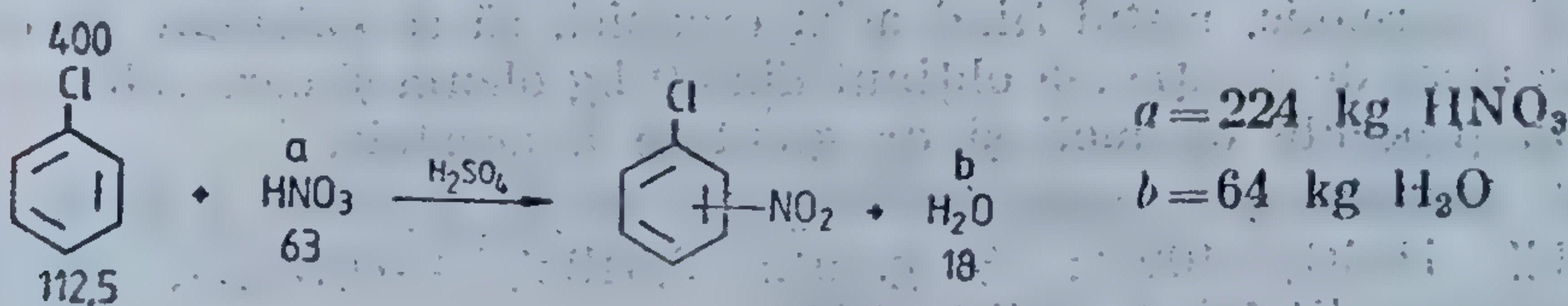
R: a) 31,43% sol. HNO_3 ; 11,427% sol. H_2SO_4 ; 57,143% H_2O ; b) $\eta = 88,861\%$; c) 11,14 t; % greutate: 7,428% HNO_3 ; 27,25% H_2SO_4 ; 41,535% H_2O ; 21,941% nitrotoluen; 1,847% toluen; % moli: 4,089% HNO_3 ; 9,624% H_2SO_4 ; 80,019% H_2O ; 5,5537% nitrotoluen; 0,7% toluen.

56. Se mononitrează în fază lichidă la temperaturi de 30–60°C 400 kg monoclorbenzen. În acest scop se folosește un amestec sulfonitric cu o capacitate deshidratantă inițială $CD_i = 9$, ajungându-se în final la o capacitate deshidratantă finală $CD_f = 2$ (unde capacitatea deshidratantă se definește ca fiind raportul dintre masele H_2SO_4 și apei în amestecul respectiv).

Determinați cantitățile de HNO_3 98,5%, H_2SO_4 97% și apă necesare pentru prepararea amestecului sulfonitric folosit în reacție, dacă se lucrează cu un exces de 2% HNO_3 față de cantitatea de acid teoretic necesară.

Rezolvare

Ecuatia reacției este:



Cantitatea de HNO_3 luată în exces va fi:

$$\text{ex.} = 224 \cdot \frac{2}{100} = 4,48 \text{ kg HNO}_3 \text{ în exces.}$$

Cantitatea de HNO_3 introdus pentru nitrare este deci:

$$224 + 4,48 = 228,48 \text{ kg HNO}_3$$

Notăție: x — kg H_2SO_4 introdus la nitrare.

Vom avea raportul:

$$\frac{x}{\text{kg H}_2\text{O iniț.}} = 9 \Rightarrow \text{kg H}_2\text{O iniț.} = \frac{x}{9}$$

Pentru a calcula x exprimăm $CD_f = 2$:

$$\frac{x}{\frac{x}{9} + 64} = 2 \Rightarrow x = 164,571 \text{ kg H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Amestecul nitrant conține: } \begin{cases} 228,48 \text{ kg HNO}_3 \\ 164,571 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \\ 18,286 \text{ kg H}_2\text{O} \end{cases}$$

Pentru prepararea amestecului sulfonitric sînt necesare următoarele cantități de soluții:

$$\frac{100}{98,5} \cdot 228,48 = 231,9594 \text{ kg sol. HNO}_3 \text{ 98,5\% (conține 3,4794 kg apă)}$$

$$164,571 \cdot \frac{100}{97} = 169,6608 \text{ kg sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 97\% (conține 5,0898 kg apă).}$$

Cantitatea de apă conținută în cele două soluții acide este:

$$3,4794 + 5,0898 = 8,5692 \text{ kg}$$

Cantitatea de apă adăugată = 9,717 kg.

57. Raportul masic al acizilor mono- și dibenzen sulfonici obținuți la sulfonarea benzenului cu oleum 20% SO₃ liber este 1 : 2. Considerînd că la sfîrșitul sulfonării în masa de reacție există numai H₂SO₄ ca acid mineral anorganic, restul fiind acizi organici, să se calculeze ce cantitate de masă de reacție s-a obținut din 40 kg oleum și care este compoziția în procente de moli și de greutate a acesteia.

R: 44,966 kg; % moli: 7,009% C₆H₅SO₃H; 9,308% C₆H₄(SO₃H)₂; 83,683% H₂SO₄ 100%; % greut.: 9,612% C₆H₅SO₃H; 19,223% C₆H₄(SO₃H)₂; 71,165% H₂SO₄ 100%.

58. Care este masa unui mol de fracție lichidă care se supune sulfatării în film și conține în % greut.: 81% fracție de alcooli aciclici saturați C₁₅—C₁₈, 16% fracție de alcooli aciclici saturați C₁₂—C₁₄, 1% fracție parafine C₃—C₈ restul fracție de aldehide și cetone saturate C₂—C₆, în cazul cînd aceste fracții conțin: a) amestecuri echimolare de componenți; b) amestecuri echimasice de componenți.

R: a) 237; b) 236.

59. Pentru separarea acizilor naftenici din petrol, acesta se supune neutralizării cu soluție $x\%$ KOH rezultând o leșie naftenică care conține: 15% acizi naftenici liberi (care nu s-au neutralizat); 12% NES (nesaponificabile); 2% KOH și restul soluție apoasă de săruri. Frația de acizi naftenici brute obținută în urma prelucrării leșiei conține: 98% acizi naftenici; 1,5% NES și apă. Știind că acizii naftenici de formule $C_7H_{12}O_2$ și $C_8H_{14}O_2$ se găsesc în fracții în amestecuri echimassice și că indicele de aciditate total al leșiei este 220 mg KOH/g se cere:

a) cantitatea (kg) de acizi naftenici brute care se poate obține din 183,7 kg leșie;

b) presupunând că fracția de petrol introdusă conținea un procent de apă de 10 ori mai mic decât leșia (și că nu conținea alte substanțe decât cele regăsite în aceasta), să se afle concentrația x a soluției de KOH cu care s-a făcut neutralizarea și să se determine masa acesteia în condițiile punctului a);

c) care este randamentul de recuperare al acizilor naftenici din petrol, știind că practic din 100 kg de leșie se recuperează 25 kg acizi naftenici brute.

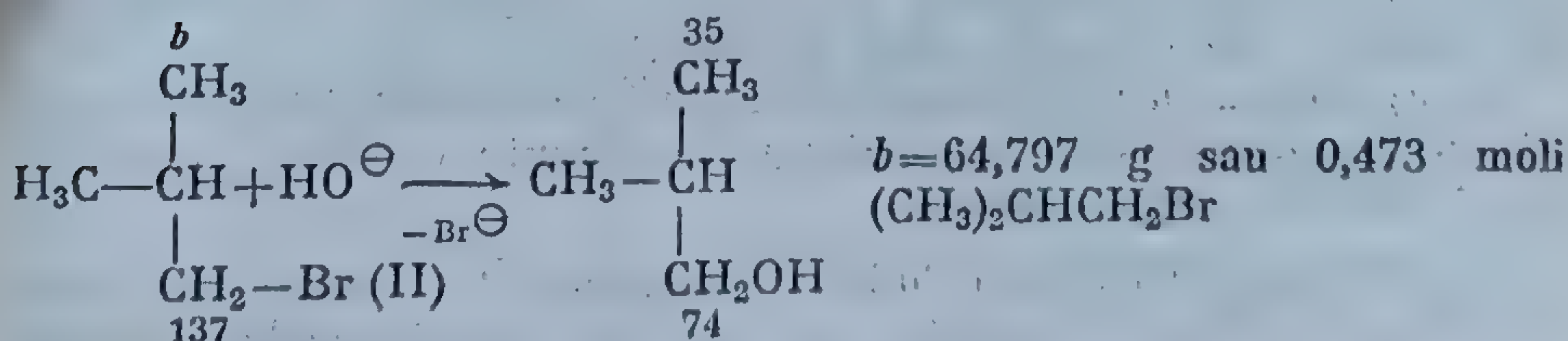
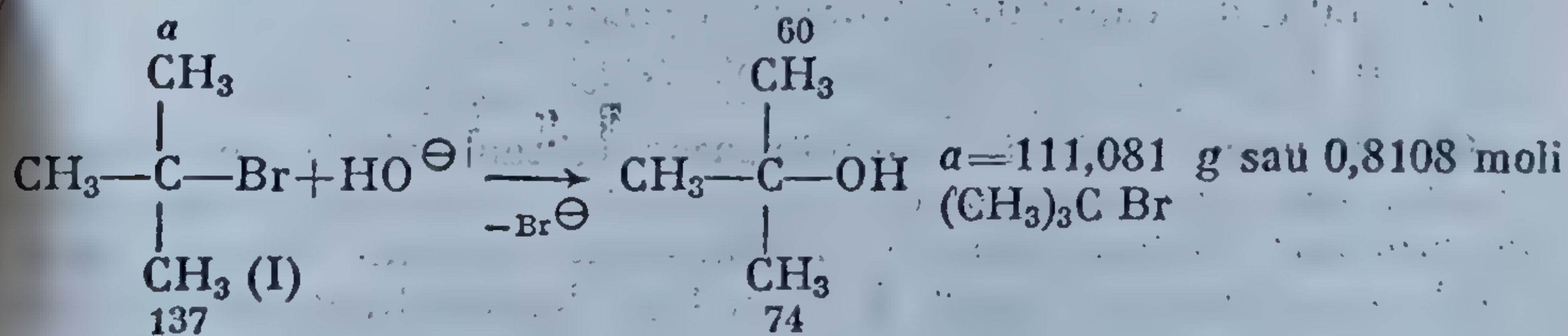
Notă: toate procente date în problemă sînt gravimetrice.

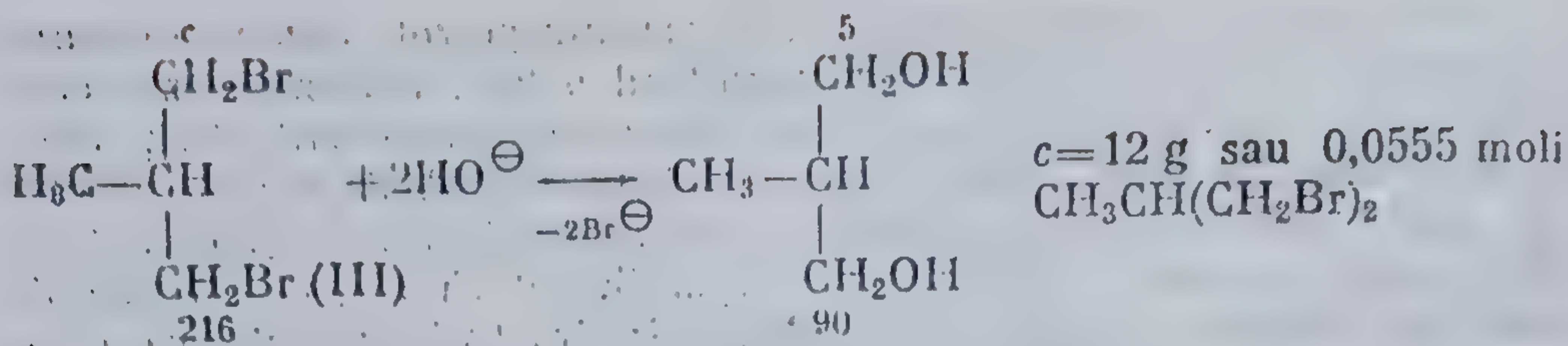
R: a) 119,705 kg; b) $x=52,828\%$; 33,62 kg sol. KOH; c) $\eta=38,365\%$.

60. La hidroliza bromurii de terțbutil tehnice se obține un amestec de alcooli care conține: 60% 2 metil 2 propanol, 35% 2 metil propanol și 5% 2 metil 1,3 propandiol. Determinați raportul masic și molar al componentelor în bromura tehnică.

Rezolvare

La hidroliză au avut loc următoarele reacții chimice:





Raportul masic I : II : III = 9,257 : 5,4 : 1

Raportul molar I : II : III = 14,5946 : 8,514 : 1.

61. Acetanilida se fabrică utilizând ca materii prime anilina și acidul acetic 85% CH_3COOH în exces. Produsul brut se separă, iar la analiză se constată că conține 2% acetat de anilină. Scrieți ecuațiile reacțiilor după care are loc procesul și calculați conversia utilă.

R: 98,231%.

62. Se fabrică 187 kg acid adipic pur prin oxidarea ciclohexanului cu acid azotic concentrat la 80°C . Amestecul organic separat după reacție mai conține 14% ciclohexan.

Care este randamentul procesului de oxidare și cantitatea (în kg și kmoli) de ciclohexan întrebuințată.

R: $\eta = 77,946\%$; 138,031 kg ciclohexan.

63. Pentru amonoliză 2 clorantrachinonei la 215°C și 50 at se utilizează o soluție 40% NH_3 . Procesul are loc în prezență de azotat de cupru drept catalizator, iar conversia în 2 clorantrachinonă este 98,6%. Știind că se obțin 1837 kg 2 aminoantrachinonă brută, să se determine: a) puritatea produsului brut obținut; b) cantitatea de soluție 40% NH_3 necesară la amonoliză, dacă se introduce un exces de 12% față de cantitatea teoretic necesară.

R: a) 98,479%; b) 391,63 kg sol. NH_3 .

64. În urma oxidării n propilbenzenului cu soluție 1n KMnO_4 în mediu acid, cu randament de 95% se obțin 1,5 kg acid monocarboxilic aromatic. Determinați: a) cantitățile de reactanți folosite dacă KMnO_4 se introduce în exces de 10% față de cantitatea teoretic necesară; b) care este compoziția (% moli și % greut.) amestecului de acizi organici separați din masa de reacție.

R: a) 1,553 kg n propilbenzen; 142,355 l sol. KMnO_4 1n; b) % moli: 50% acid aromatic; 50% acid alifatic; % greut.: 67,033% acid aromatic; 32,967% acid alifatic.

65. Un mol de fracție lichidă ce urmează a fi sulfată cu oleum 20% SO_3 liber este un amestec de fracții de alcooli aciclici saturați

conținute în următoarele procente de greutate: 82% (amestec echimasic) alcooli C₁₇—C₁₈; 13% (amestec echimolar) alcooli C₁₁—C₁₃ restul: 3% (amestec echimasic) fracție parafină C₃—C₇ și 2% (amestec echimolar) fracție aldehide saturate C₂—C₆.

Considerînd că doar SO₃-ul este agent activ de sulfatare și că se ia un exces de oleum de 20% față de cantitatea stoichiometric necesară, randamentul sulfatării fiind 75%, să se determine:

- a) compoziția (% moli și % greut.) fracției lichide supusă sulfatării;
- b) cantitatea de oleum 20% SO₃ liber necesară la sulfatare;
- c) cantitatea de oleum cu x% SO₃ liber ce se poate recupera din masa de reacție obținută în urma sulfatării. Care este valoarea numerică a lui x?

Rezolvare

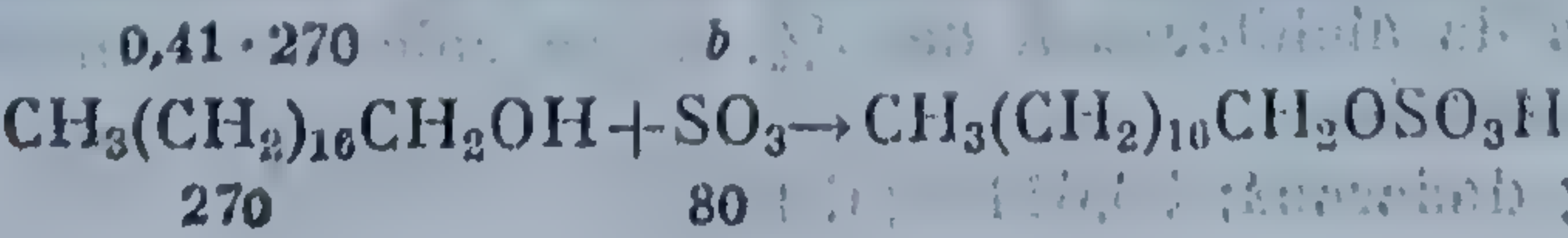
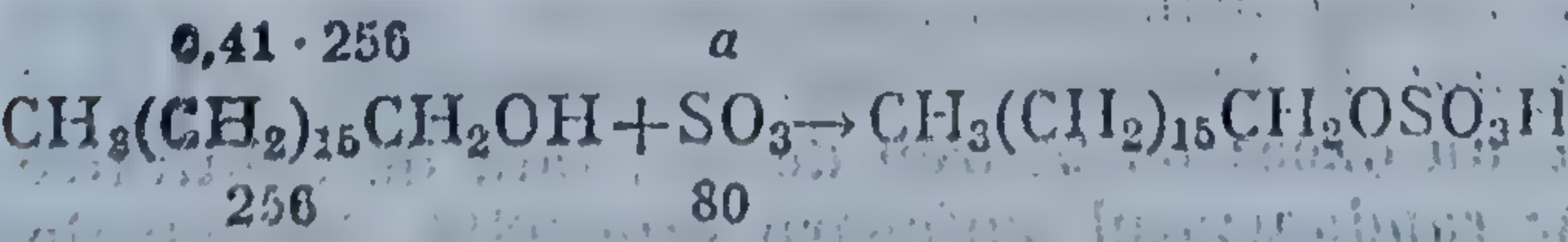
a) După efectuarea unor calcule simple pe care nu le vom reda aici, se află compoziția (% greut. și % moli) fracției lichide care este redată în tabelul 2.11.

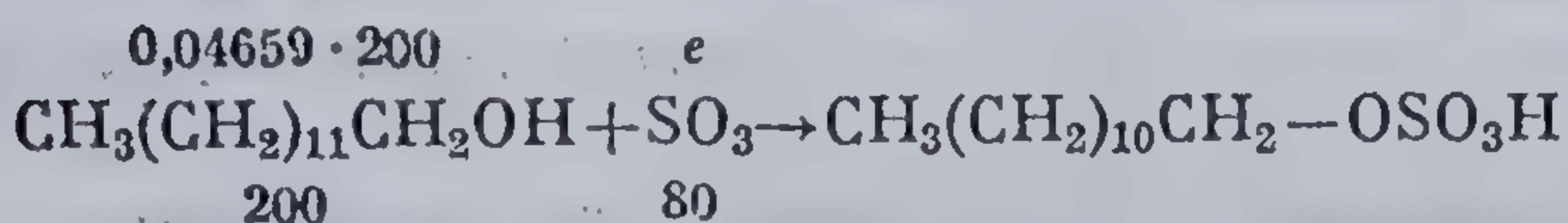
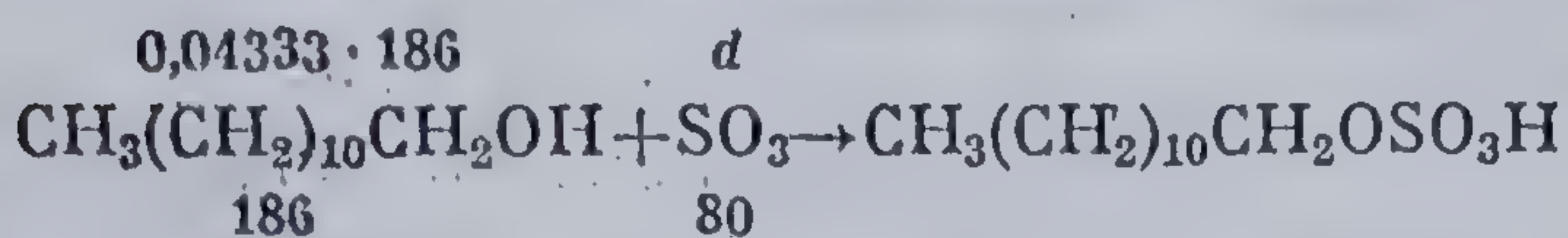
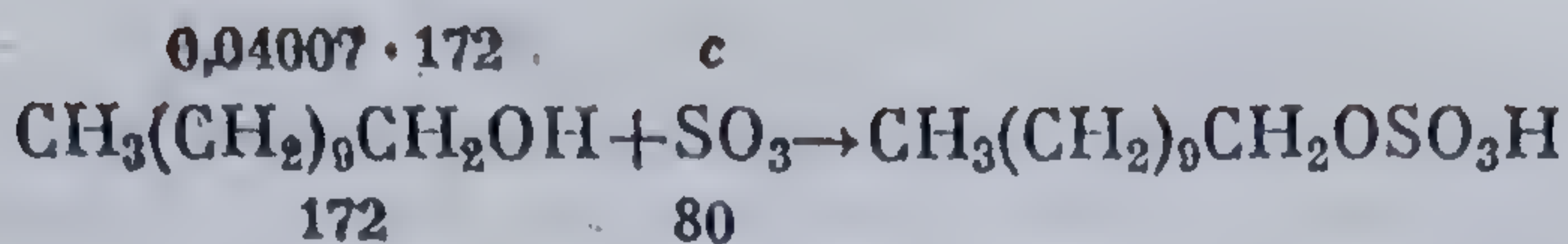
Tabelul 2.11. Compoziția (% moli și % greut.) fracției lichide supuse sulfatării

Compoziție								
	% moli	% greut.		% moli	% greut.		% moli	% greut.
Alcooli			Parafine			Aldehide		
C ₁₁	5,128	4,007	C ₃	2,993	0,600	C ₂	1,210	0,244
C ₁₂	5,128	4,333	C ₄	2,270	0,600	C ₃	1,210	0,322
C ₁₃	5,128	4,659	C ₅	1,826	0,600	C ₄	1,210	0,400
C ₁₇	35,211	41,000	C ₆	1,540	0,600	C ₅	1,210	0,478
C ₁₈	33,407	41,000	C ₇	1,320	0,600	C ₆	1,210	0,555

$$\overline{M}_{fracție} = 243,6373 \text{ g/mol}$$

b) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la sulfatare sînt:





$$a = 32,8 \text{ g SO}_3$$

$$b = 32,8 \text{ g SO}_3$$

$$c = 3,2056 \text{ g SO}_3$$

$$d = 3,4667 \text{ g SO}_3$$

$$e = 3,7272 \text{ g SO}_3$$

$$\text{Total g SO}_3 = a + b + c + d + e = 76 \text{ g SO}_3.$$

$$\text{g SO}_3 \text{ luat în lucru} = 76 \cdot \frac{120}{100} = 91,2 \text{ g.}$$

$$\text{g oleum luat în lucru} = \frac{100}{20} \cdot 91,2 = 456 \text{ g oleum cu } 20\% \text{ SO}_3 \text{ liber.}$$

$$\text{c) Cantitatea de H}_2\text{SO}_4 \text{ } 100\% \text{ în oleum: } \frac{80}{100} \cdot 456 = 364,8 \text{ g}$$

$$\text{g SO}_3 \text{ reacționat} = \frac{75}{100} \cdot 76 = 57 \text{ g}$$

$$\text{g SO}_3 \text{ rămas nereacționat} = 76 - 57 = 19 \text{ g SO}_3$$

$$\text{g SO}_3 \text{ în exces} = 91,2 - 76 = 15,2 \text{ g SO}_3$$

$$\text{g Oleum total recuperabil} = 364,8 + 34,2 = 399 \text{ g.}$$

De unde:

$$x = \frac{34,2}{399} \cdot 100 = 8,5714\% \text{ SO}_3 \text{ liber.}$$

66. Se fabrică 196 kg alchilbenzensulfonat de sodiu, utilizând ca materii prime benzenul și dodecena. Dacă randamentul alchilării este 96% — folosindu-se un exces de benzen de 2% față de cantitatea teoretic necesară — iar randamentul sulfonării este 98%, introducându-se în proces un exces de alchilbenzen de 5%, să se calculeze cantitățile de materii prime utilizate.

R: 105,603 kg dodecenă; 50,011 kg C₆H₆.

2.3.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

$$1. T = \frac{n \cdot M}{1000}$$

unde: n este normalitatea soluției, vali/l;

M — masa molară a solutului;

$$T = \frac{10,65 \cdot 63}{1000} = 0,671 \text{ g/cm}^3$$

$$T = \rho \cdot C$$

unde: ρ este densitatea soluției, g/cm³;

C — concentrația procentuală a solutului în soluție.

$$\rho = \frac{T}{C} = \frac{0,671}{0,63} = 1,065 \text{ g/cm}^3$$

2. a) Notăție: x — g H₂SO₄ pur care trebuie adăugate pentru ca soluția să ajungă la 45%.

Putem scrie relația: $\frac{50 \cdot 0,01 + x}{50 + x} = \frac{45}{100}$; de unde: $x = 40$. Aceste 40 g se adaugă în porțiuni de câte 5 g pentru ca masele soluțiilor obținute să fie multipli de 5. Rezultatele se centralizează în tabelul 2.12.

Tabelul 2.12. Calculul concentrațiilor procentuale ale soluțiilor preparate în modul indicat în problema 1, pct. a

Masa soluției	g H ₂ SO ₄ pur	Concentrația %
50 + 5 = 55	0,5 + 5 = 5,5	10,000
55 + 5 = 60	5,5 + 5 = 10,5	17,500
60 + 5 = 65	10,5 + 5 = 15,5	23,846
65 + 5 = 70	15,5 + 5 = 20,5	29,286
70 + 5 = 75	20,5 + 5 = 25,5	34,000
75 + 5 = 80	25,5 + 5 = 30,5	38,125
80 + 5 = 85	30,5 + 5 = 35,5	41,765
85 + 5 = 90	35,5 + 5 = 40,5	45,000

b) y — g H₂SO₄ pur adăugate pentru a se ajunge la concentrația soluției 98% H₂SO₄.

$$\frac{50 \cdot 0,01 + y}{50 + y} = \frac{98}{100}; \text{ de unde } y = 2425 \text{ g.}$$

$$\text{Masa sol. } 98\% = 2425 + 50 = 2475 \text{ g.}$$

2.3.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

$$1. T = \frac{n \cdot M}{1000}$$

unde: n este normalitatea soluției, valil/l;

M — masa molară a solutului;

$$T = \frac{10,65 \cdot 63}{1000} = 0,671 \text{ g/cm}^3$$

$$T = \rho \cdot C$$

unde: ρ este densitatea soluției, g/cm³;

C — concentrația procentuală a solutului în soluție.

$$\rho = \frac{T}{C} = \frac{0,671}{0,63} = 1,065 \text{ g/cm}^3$$

2. a) Notăție: x — g H₂SO₄ pur care trebuie adăugate pentru ca soluția să ajungă la 45%.

Putem scrie relația: $\frac{50 \cdot 0,01 + x}{50 + x} = \frac{45}{100}$; de unde: $x = 40$. Aceste 40 g se adaugă în porțiuni de câte 5 g pentru ca masele soluțiilor obținute să fie multipli de 5. Rezultatele se centralizează în tabelul 2.12.

Tabelul 2.12. Calculul concentrațiilor procentuale ale soluțiilor preparate în modul indicat în problema 1, pct. a

Masa soluției	g H ₂ SO ₄ pur	Concentrația %
50 + 5 = 55	0,5 + 5 = 5,5	10,000
55 + 5 = 60	5,5 + 5 = 10,5	17,500
60 + 5 = 65	10,5 + 5 = 15,5	23,846
65 + 5 = 70	15,5 + 5 = 20,5	29,286
70 + 5 = 75	20,5 + 5 = 25,5	34,000
75 + 5 = 80	25,5 + 5 = 30,5	38,125
80 + 5 = 85	30,5 + 5 = 35,5	41,765
85 + 5 = 90	35,5 + 5 = 40,5	45,000

b) y — g H₂SO₄ pur adăugate pentru a se ajunge la concentrația soluției 98% H₂SO₄.

$$\frac{50 \cdot 0,01 + y}{50 + y} = \frac{98}{100}; \text{ de unde } y = 2425 \text{ g.}$$

$$\text{Masa sol. } 98\% = 2425 + 50 = 2475 \text{ g.}$$

3. Cele mai mici numere pitagorice sînt 3, 4 și 5 ($5^2 - 4^2 = 3^2$).
 Notăție: m — masa apei conținută în fiecare din cele trei soluții.

$$g \text{ sol. } 3\% = \frac{100}{97} m = 1,0309 m; \quad g \text{ sol. } 4\% = \frac{100}{96}, \quad m = 1,0417 m;$$

$$g \text{ sol. } 5\% = \frac{100}{95} m = 1,0526 m \text{ g}$$

$$g \text{ soluție finală} = 1,0309 m + 1,0417 m + 1,0526 m = 3,1252 m \text{ g}$$

$$g \text{ NaCl în soluția finală} = 3,1252 m - 3 m = 0,1252 m \text{ g NaCl.}$$

Concentrația procentuală a NaCl în sol. finală:

$$C\% = \frac{0,1252m}{3,1252m} \cdot 100 = 4,006\% \text{ NaCl.}$$

Concentrația procentuală molară va fi:

$$p\% = \frac{0,1252m/58,5}{3m/18 + 0,1252m/58,5} \cdot 100 = 1,2678\% \text{ NaCl}$$

4. m — masele egale de soluții

p — factor de proporționalitate

$$\frac{mp + 2mp + 3mp + 4mp + 5mp}{5m} = \frac{30}{100} \Rightarrow p = 0,01.$$

Concentrațiile au fost deci: 10%, 20%, 30%, 40% și 50%.

$$7. a) \text{ Masa soluției finale} = 18 \cdot \frac{120}{100} = 21,6 \text{ kg}$$

$$M_{H_2O} \text{ în sol. finală} = \frac{92}{100} \cdot 18 \cdot \frac{120}{100} = 19,872 \text{ kg}$$

$$M_{H_2SO_4} \text{ conținut în sol. finală} = 21,6 - 19,872 = 1,728 \text{ kg}$$

$$M_{sol.} \text{ de conc. necunoscută} = 21,6 - 18 = 3,6 \text{ kg}$$

$$M_{H_2SO_4} \text{ conținut în această sol.} = 1,728 - 1,44 = 0,288 \text{ kg.}$$

$$\text{Conc. necunoscută} = \frac{0,288}{3,6} \cdot 100 = 8\%.$$

Conc. sol. finale va fi deci tot 8%.

$$b) H_2SO_4 : H_2O = 1,728 : 19,872 = 1 : 11,5 \text{ (raport masic)}$$

$$H_2SO_4 : H_2O = \frac{1,728}{98} : \frac{19,872}{18} = 1 : 62,727 \text{ (raport molar)}$$

$$m = \frac{0,0176}{21,6} \cdot 1\,000 = 0,815 \text{ moli/l; } n = 0,815 \cdot 2 = 1,6296 \text{ vali/l}$$

$$m' = \frac{0,0176}{19,872} \cdot 1\,000 = 0,8857 \text{ moli/1\,000 g apă; conc. procentuală}$$

$$\text{molară: } \% \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{0,0176}{0,0176 + 1,104} \cdot 100 = 1,57\%$$

$$9. \text{ a) Masa sol. } 50\% = 750 \cdot 1,39 = 1\,042,5 \text{ g.}$$

$$\text{Masa H}_2\text{SO}_4 \text{ pur} = 0,5 \cdot 1\,042,5 = 521,25 \text{ g.}$$

$$\text{Masa sol } 98\% = \frac{100}{98} \cdot 521,25 = 531,888 \text{ g} \Leftrightarrow 289,069 \text{ cm}^3.$$

$$\text{Volumul H}_2\text{O necesar la preparare} = 1\,042,5 - 531,888 = 510,612 \text{ cm}^3.$$

$$\text{b) } \Delta V = 289,069 + 510,612 - 750 = 49,681 \text{ cm}^3.$$

unde ΔV este contracție de volum și se datorează difuziunii moleculelor de acid sulfuric în spațiile intermoleculare din apă și hidratării moleculelor de acid (nu ținem seama de ionizare).

c) Se rezolvă ținând seama de indicațiile suplimentare de rezolvare date la problemele 1 și 3.

11. a) Concentrația procentuală a soluției NaOH 16% molar este:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{16 \cdot 40}{16 \cdot 40 + 84 \cdot 18} \cdot 100 = 29,74\%.$$

$$\text{Notație: } x \text{ — masa sol. } 48\% \text{ cu } \rho = \frac{T}{C} = \frac{0,729}{0,48} = 1,519 \text{ g/cm}^3$$

$$0,48x = 200 \cdot \frac{29,74}{100} \Rightarrow x = 123,917 \text{ g sol. } 48\% \text{ sau } 81,578 \text{ cm}^3 \text{ sol. } 48\%.$$

Se procedează analog pentru a afla volumul celei de-a doua soluții.

b) Concentrația procentuală molară a soluției 48% este:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{48/40}{48/40 + 52/18} \cdot 100 = 29,347\% \text{ molar.}$$

Vom considera 100 moli soluție 29,347% molar NaOH și 300 moli soluție 20% molar NaOH. Concentrația procentuală molară a soluției obținute va fi: $\% \text{ NaOH} = \frac{29,347 + 20 \cdot 3}{400} \cdot 100 = 22,337\%$. Concentrația procentuală a soluției va fi:

$$\% \text{ NaOH} = \frac{22,337 \cdot 40}{22,337 \cdot 40 + 77,003 \cdot 18} \cdot 100 = 39\%.$$

c) Se calculează \bar{M}_{aer} , apoi \bar{M}_{CO_2} impurificat cu aer. Rezultă astfel și procentul de CO_2 în amestec = 79,946% vol.

Amestecul de $NaHCO_3$ și Na_2CO_3 conține:

$$\% NaHCO_3 = \frac{84}{84 + 106 \cdot 4} \cdot 100 = 16,635\% \text{ și } 83,465\% Na_2CO_3$$

Scriind ecuațiile reacțiilor și introducând cantitățile de săruri conținute în amestec, se calculează volumul de CO_2 respectiv de CO_2 impur care este egal cu 6,6186 l iar masa CO_2 impur este: $\frac{6,6186}{22,4} \cdot 1,42 \cdot \bar{M}_{aer} = 12,1026 \text{ g}$.

14. Notăție: x — cantitatea de oleum necesară în preparare.

$$x \text{ kg oleum conțin: } \begin{cases} 0,65x \text{ kg } SO_3 \text{ echivalent cu: } \frac{0,65x}{80} \cdot 98 = \\ = 0,796x \text{ kg } H_2SO_4 \\ 0,35x \text{ kg } H_2SO_4 \cdot 100\% \end{cases}$$

$$\text{Masa } H_2SO_4 \text{ în soluția finală} = 10 \cdot \frac{25}{100} + 0,35x + 0,796x = 2,5 + 1,146x$$

$$\frac{2,5 + 1,146x}{10 + x} = 0,5 \Rightarrow x = 3,87 \text{ kg oleum.}$$

Fracțiile molare ale H_2SO_4 în soluții se calculează la fel ca în problemele 7 pct. b) și 11 pct. a).

$$15. a) \% \text{ moli } HNO_3 = \frac{1}{1 + 1,6095} \cdot 100 = 38,3215\%$$

$$\% \text{ greut. } HNO_3 = \frac{1 \cdot 63}{1 \cdot 63 + 1,6095 \cdot 18} \cdot 100 = 68,5\%$$

$$b) \text{ kg } HNO_3 \text{ pur} = 1256 \cdot \frac{68,5}{100} = 860,36 \text{ kg}$$

$$\text{kg sol. } HNO_3 \text{ } 20\% = 860,36 \cdot \frac{100}{95} \cdot \frac{100}{20} = 4528,21 \text{ kg soluție}$$

$$13. V = 4 + 9 - 12 = 1 \text{ volum}$$

$$4 \cdot 0,7 + 9 \cdot 0,75 = 12 \cdot \rho \Rightarrow \rho = 0,7958 \text{ g/cm}^3$$

$$20. [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-32}$$

$$[NH_2^-] = [NH_4^+] = c = \sqrt{10^{-32}} = 10^{-16}$$



$$[\text{MeOH}_2^+][\text{MeO}^-] = 2 \cdot 10^{-17}$$

$$[\text{MeO}^-] = [\text{MeOH}_2^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-17}} = 4,472 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{EtOH}_2^+][\text{EtO}^-] = 3 \cdot 10^{-20}$$

$$[\text{EtO}^-] = [\text{EtOH}_2^+] = \sqrt{3 \cdot 10^{-20}} = 1,732 \cdot 10^{-10}$$

Proprietatea de protofilicitate la cei doi alcooli față de NH_3 este mai redusă — cei doi alcooli sînt mai puțin tari decît amoniacul.

22. În absența disocierii, în 10 ml soluție se găsesc:

$$\frac{10}{1000} \cdot 0,5 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,0115 \cdot 10^{21} \text{ particule}$$

$$i = \frac{5,546 \cdot 10^{21}}{3,0115 \cdot 10^{21}} = 1,8416$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}; \quad \alpha = \frac{1,8416-1}{2-1} = 84,16\%$$

$$23. K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$2,12 \cdot 10^{-4} = \frac{\alpha^2 \cdot 0,2}{1-\alpha} \Rightarrow \alpha = 0,032 \text{ sau } \alpha = 3,2\%$$

$$24. [\text{HO}^-] = \sqrt{C \cdot K_b}$$

unde: $[\text{HO}^-]$ este conc. ionilor HO^- în moli/l;

C — conc. molară;

K_b — constanta de bazicitate.

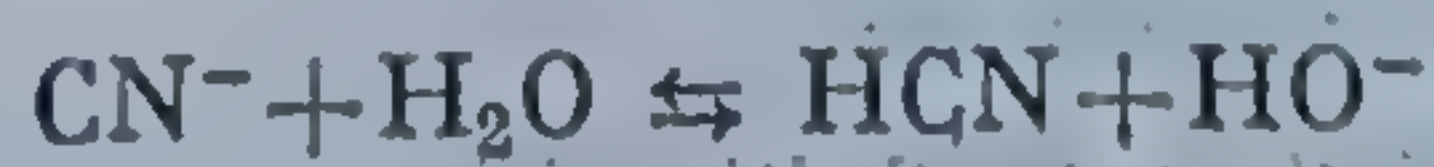
$$[\text{HO}^-] = \sqrt{0,1 \cdot 1,71 \cdot 10^{-5}} = 1,308 \cdot 10^{-3}$$

$$p\text{OH} = -\lg [\text{HO}^-] = -\lg 1,308 \cdot 10^{-3} = 2,8835$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 11,116$$

$$26. K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 0,25 \cdot 10^{-4}$$

$$K_h = \frac{h^2 C}{1-h}; \quad 0,25 \cdot 10^{-4} = \frac{h^2 \cdot 0,01}{1-h} \Rightarrow h = 4,88\%$$



$$[\text{CN}^-] = C; [\text{HCN}] = [\text{HO}^-]$$

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C}{K_a}}$$

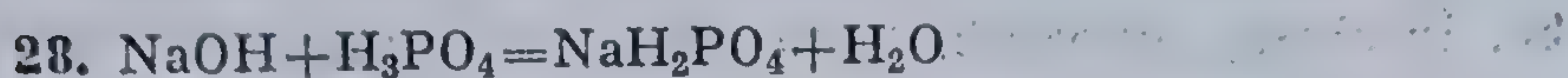
$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} \lg K_a + \frac{1}{2} \lg C = 7 - \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-10} + \frac{1}{2} \lg 0,01 = 10,7$$

$$27. \text{ I } pH = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2,12 + 7,2}{2} = 4,66$$

$$\text{II } pH = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{7,2 + 11,88}{2} = 9,54$$

$$\text{III } pH = 7 + \frac{pK_{a_3}}{2} + \frac{1}{2} \lg C' \text{ unde } C' = \frac{C}{4}$$

$$pH = 7 + \frac{11,88}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,5 = 12,75.$$



500 ml sol. NaOH conțin 5 moli NaOH pur cărora le corespund 5 moli H_3PO_4 respectiv 15 echiv. gram H_3PO_4 care sînt conținuți în 5 l soluție 3N.

29. 1), 2) Ecuația reacției este:



Amestecul oxidant de bicromat și acid conține componenții în raport molar $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 7$

$$\% \text{ moli } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = (1/8) \cdot 100 = 12,5\%$$

$$\% \text{ greut. } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \frac{262}{262 + 7 \cdot 98} \cdot 100 = 27,637\%$$

$$3) \text{ Amestecul conține: } \begin{cases} \text{KI iar } M_{\text{KI}} = 166 \\ \text{KCl iar } M_{\text{KCl}} = 74,5 \end{cases}$$

— limita inferioară % K este atunci cînd amestecul conține numai KI

$$\% K = \frac{39}{166} \cdot 100 = 23,494\%$$

— limita superioară % K este atunci cînd amestecul conține numai KCl

$$\% K = \frac{39}{74,5} \cdot 100 = 52,349\%$$

Deci: $23,494\% < \% K < 52,349\%$.

30. $\pi = C \cdot R \cdot T$ unde: π este presiunea osmotică;

C — concentrația molară;

R — constanta generală a gazelor;

T — temperatura absolută.

$$\pi = \frac{500}{180 \cdot 3} \cdot 0,082 \cdot 293 = 22,248 \text{ atm.}$$

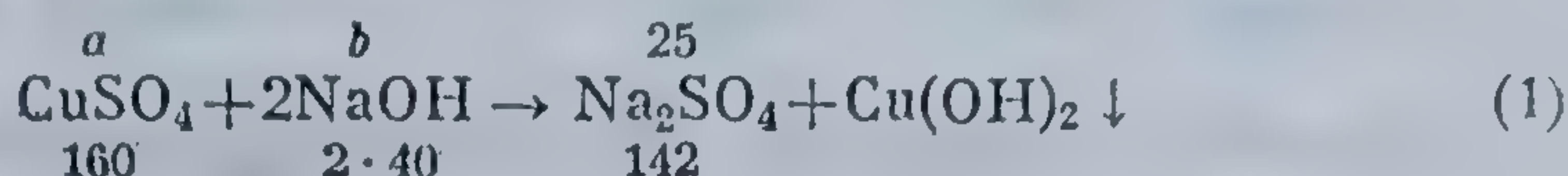
31. a), b), c) se calculează concentrațiile molare după indicațiile din problemele anterioare și se obțin:

$$\pi_1 = 0,7547 \cdot 0,082 \cdot 283 = 17,513 \text{ atm}$$

$$\pi_2 = 0,0917 \cdot 0,082 \cdot 283 = 2,128 \text{ atm}$$

$$\pi_3 = 0,95 \cdot 0,082 \cdot 283 = 22,045 \text{ atm.}$$

33. Ecuația reacției este:



Din ecuația (1) rezultă: $a = 28,169 \text{ g CuSO}_4$ respectiv $44,014 \text{ g}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ și $b = 14,0845 \text{ g NaOH}$

$\text{g NaOH în sol.} = 10 + 14,0845 = 24,0845 \text{ g NaOH}$

$M_{\text{H}_2\text{O}} \text{ rămasă în soluție} = 65 - 15,845 = 49,155 \text{ g H}_2\text{O}$

Notatii: x — $\text{g H}_2\text{O}$ în soluția de NaOH

y — $\text{g H}_2\text{O}$ în soluția de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

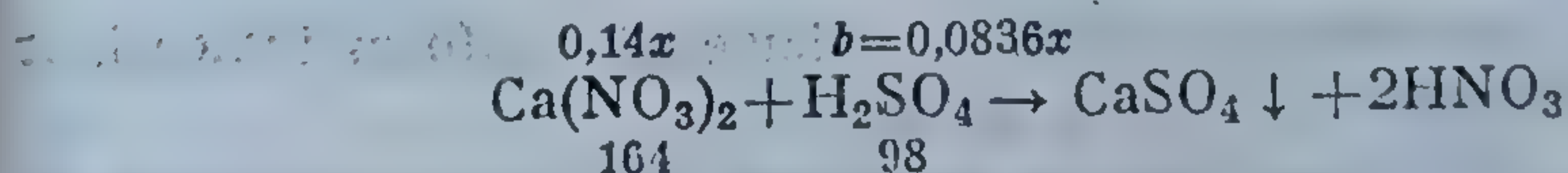
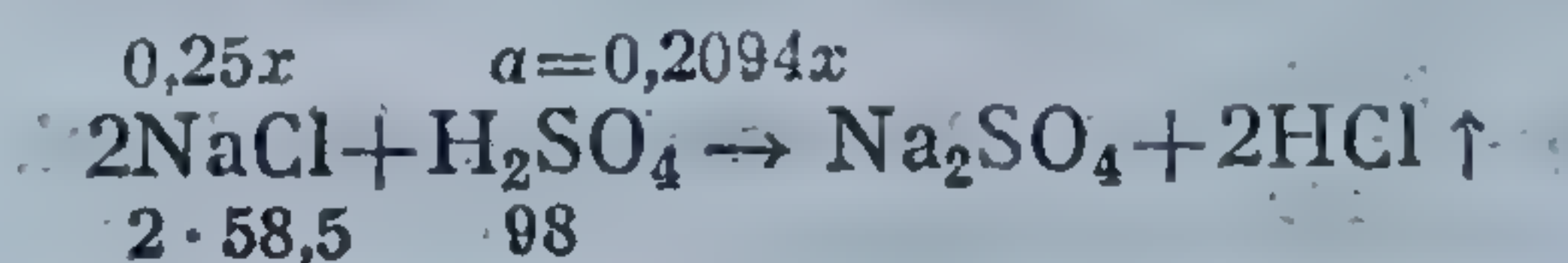
Formăm sistemul:
$$\begin{cases} 24,0845 + x = 44,014 + y \\ x + y = 49,155 \end{cases} \text{ de unde: } \begin{cases} x = 34,54225 \text{ g} \\ y = 14,61275 \text{ g} \end{cases}$$

Cu aceste date se pot calcula concentrațiile procentuale și rapoartele cerute de problemă.

34. Notatie: x — cantitatea (g) de soluție mixtă care conține:

$0,25x \text{ g NaCl}$ și $0,14x \text{ g Ca(NO}_3)_2$

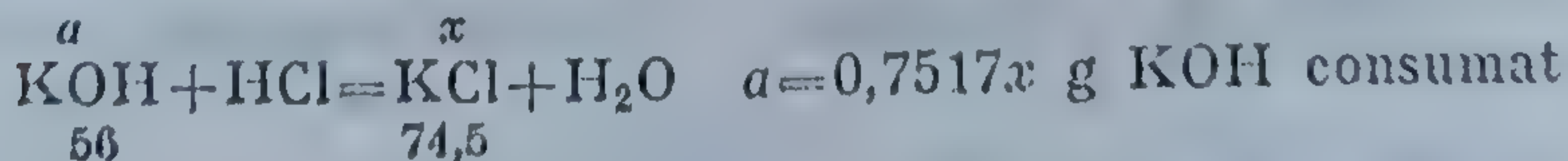
Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$0,2094x + 0,0836x = 500 \cdot 0,6 \Rightarrow x = 1\,023,891 \text{ g sol} \cong 1,024 \text{ kg sol.}$$

35. Notatie: x — cantitatea (g) KCl rezultat din reacție.

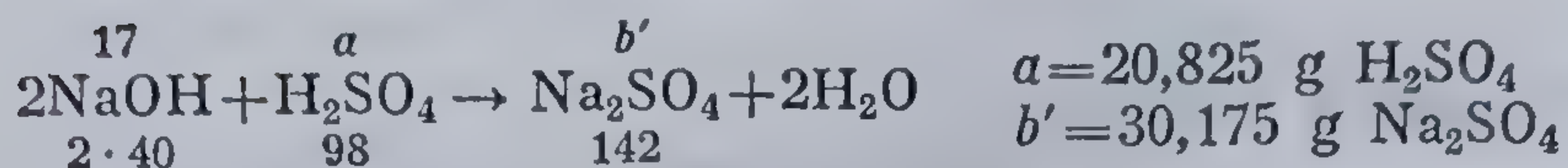
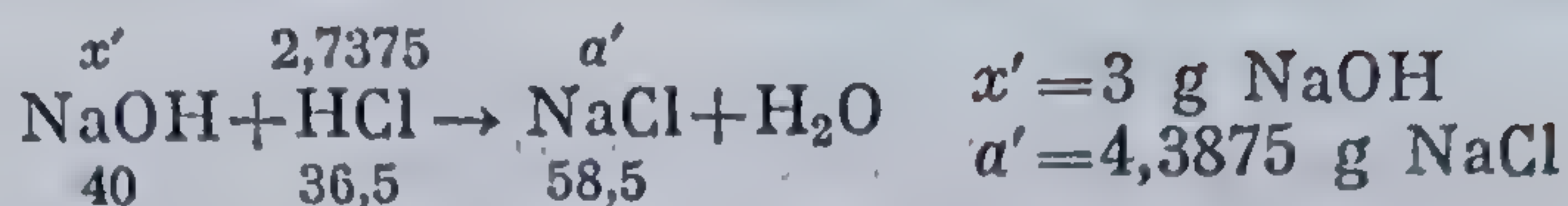
Ecuația reacției de neutralizare este:



$\text{g KOH introdus: } x + 0,7517x = 1,7517x \text{ g KOH}$

$$\eta = \frac{0,7517x}{1,7517x} \cdot 100 = 42,913\%$$

38. Ecuațiile reacțiilor sînt:



Masa HCl în 75 cm³ sol. 1N HCl: $\frac{75 \cdot 36,5}{1\,000} = 2,7375 \text{ g HCl}$

Masa NaOH în 250 cm³ sol. 2N NaOH: $\frac{250 \cdot 2 \cdot 40}{1\,000} = 20 \text{ g NaOH}$

Normalitatea x a soluției de H₂SO₄ va fi:

$$\begin{array}{l} 1\,000 \text{ cm}^3 \dots\dots x \cdot 49 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 675 \text{ cm}^3 \dots\dots 20,825 \text{ g} \end{array} \quad x = 0,63n$$

Masa soluției de săruri = $1,2 \cdot 1\,000 = 1\,200 \text{ g}$.

Sărurile vor avea concentrațiile: $\% \text{ NaCl} = \frac{4,3875}{1\,200} \cdot 100 = 0,366 \%$

$\% \text{ Na}_2\text{SO}_4 = \frac{30,175}{1\,200} \cdot 100 = 2,514 \%$

Concentrațiile molare ale sărurilor vor fi:

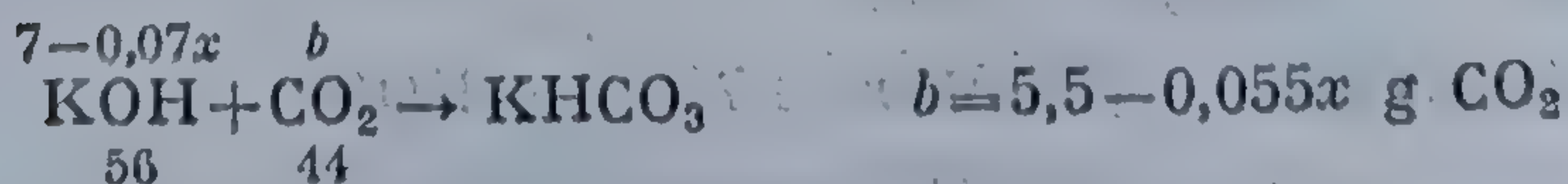
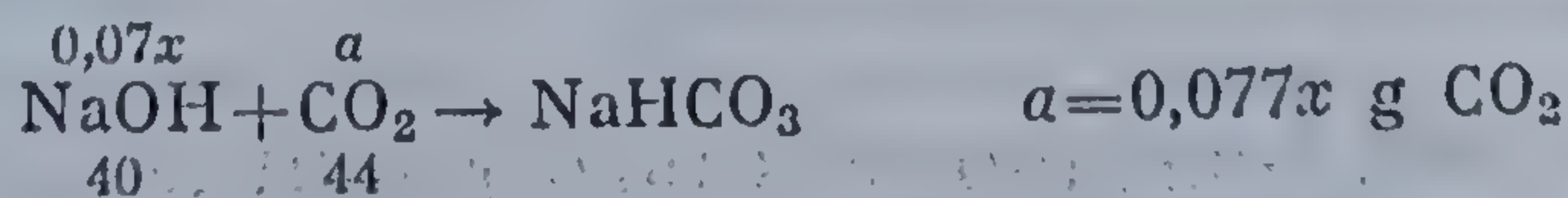
$$m_1 = \frac{4,3875}{58,5} = 0,075 \text{ moli NaCl/l sol.}$$

$$m_2 = \frac{30,175}{142} = 0,2125 \text{ moli Na}_2\text{SO}_4/\text{l sol.}$$

Compoziția procentuală molară se calculează conform indicațiilor suplimentare de rezolvare date la problema 3.

40. Notăție: x — masa soluției de NaOH 7% care se amestecă cu KOH 7% pentru a obține 100 g soluție finală.

Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$0,077x + 5,5 - 0,055x = 7 \Rightarrow x = 68,182.$$

Raportul de amestecare a soluțiilor este:

$$\frac{m_{\text{sol NaOH}}}{m_{\text{sol KOH}}} = \frac{68,182}{31,818} = 2,143 : 1$$

42. Notatii:

$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}}$ — concentrația totală a ionilor Pb^{2+} ;
 x — concentrația ionilor Pb^{2+} netitrați;
 y — concentrația ionilor de Pb^{2+} proveniți din dizolvarea și disocierea precipitatului.

$$P_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (x+y)y = 2 \cdot 10^{-8}$$

$$y^2 + xy - 2 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$y = -\frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^2}{4} + 2 \cdot 10^{-8}} \quad (1)$$

$$x = \frac{200 \cdot 0,01 - 19,99 \cdot 0,1}{219,99} = \frac{10^{-3}}{219,99} = 4,5457 \cdot 10^{-6} \text{ moli/l.}$$

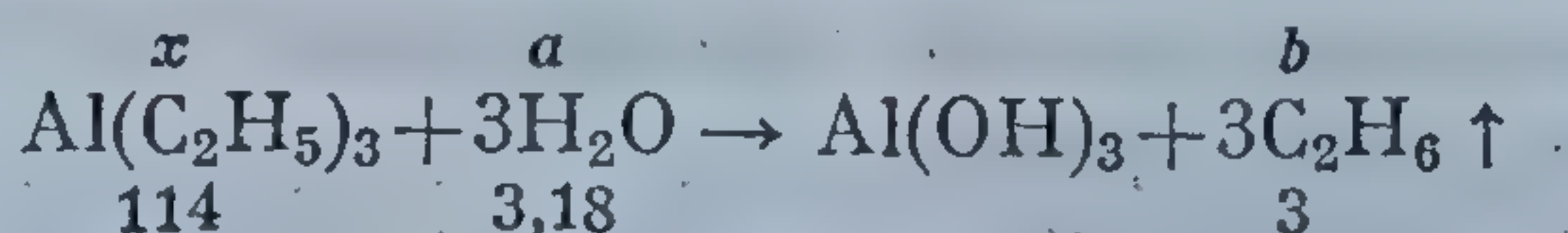
Introducând această valoare a lui x în relația (1) obținem pentru y valoarea: $y = 1,4144 \cdot 10^{-4}$.

$$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}} = x + y = 4,5457 \cdot 10^{-6} + 1,4144 \cdot 10^{-4} = 1,4599 \cdot 10^{-4}$$

$$p\text{Pb} = -\lg [\text{Pb}^{2+}]_{\text{total}}$$

$$p\text{Pb} = 3,8357.$$

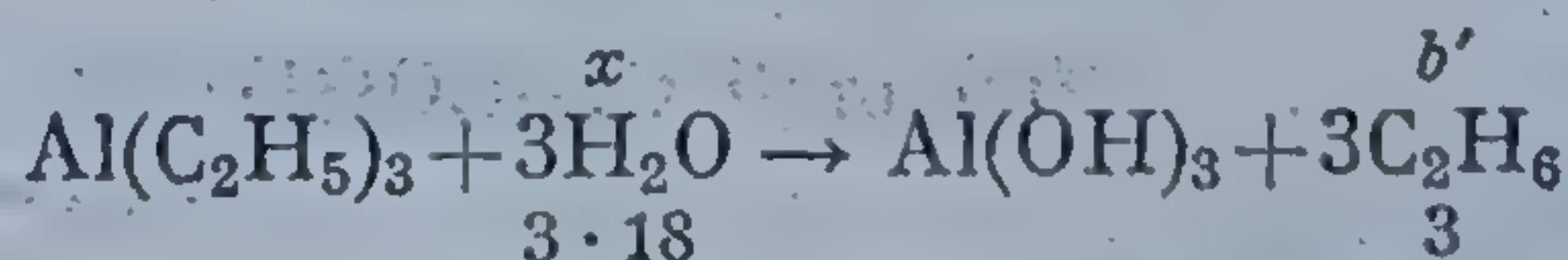
44. Ecuația reacției este următoarea:



$a = 0,4737x$ g H_2O reacționează

$x - 0,4737x$ g H_2O rămân nereacționate (sînt în exces)

$b = 0,0263x$ moli C_2H_6 ar trebui să se capteze.



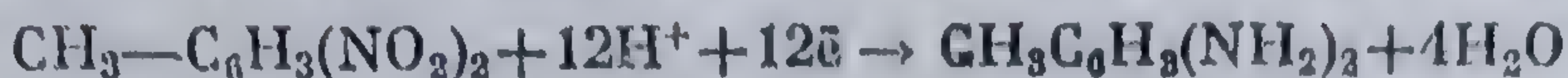
$b' = 0,0555x$ moli C_2H_6 s-ar obține dacă ar reacționa toată substanța în exces (apa).

$$\text{Moli } \text{C}_2\text{H}_6 \text{ captați} = \frac{0,0555x}{3} = 0,0185185x \text{ moli}$$

$$\eta_{\text{captare}} = \frac{0,0185185x}{0,0263x} \cdot 100 = 70,413\%$$

C_2H_6 este al doilea termen din seria hidrocarburilor saturate liniare numită alcani.

46. Ecuația reacției care are loc la reducerea electrolitică este:



$$E_{\text{diamină}} = \frac{M}{12}$$

$$\text{Nr. echivalenți} = \frac{20}{122} \cdot 12 = 1,9672$$

$$Q = \frac{100}{95} \cdot 1,9672 \cdot 26,8 \cdot \frac{100}{97} = 57,212 \text{ Ah}$$

Compoziția procentuală a amestecului se calculează ca și cum acesta ar fi o soluție de dinitrotoluen în diamină, pentru aceasta luându-se ca model indicațiile suplimentare de rezolvare date la problemele anterioare.

$$47. \text{Nr. moli metale depuse} = \frac{\frac{92}{100} \cdot 100 \cdot 35 \cdot 60}{96 \cdot 500} \approx 2$$

Notăție: x — moli metal de masă m_1
 m_2 — masa celui de al doilea metal

$$\text{Formăm sistemul: } \begin{cases} 133 = x(m_1 + 35,5) + (2-x)(m_2 + 35,5) \\ \frac{m_1 + 35,5}{m_2 + 35,5} = \frac{1}{1,2735} \end{cases}$$

Acesta are soluția: $m_1 = 23$; $m_2 = 39$; $x = 1$.

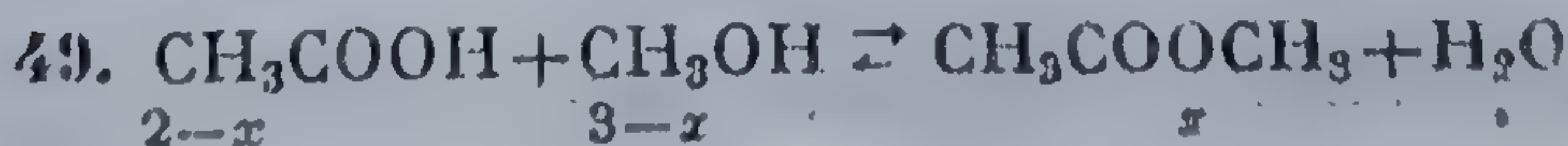
Clorurile sînt: NaCl și KCl

Compozițiile amestecurilor se calculează ținînd cont de indicațiile suplimentare de rezolvare de la aplicațiile precedente.

48. x — 1 H_2O folosită la diluare

$$1\,000 \text{ cm}^3 \dots\dots\dots 0,5 \text{ moli } \text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow x = 386,3636 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}$$

$$\left(\frac{15}{1,1} + x\right) \cdot 1\,000 \text{ cm}^3 \dots\dots\dots 0,2 \cdot 1\,000 \text{ moli}$$



$$4,1 = \frac{x \cdot 2}{(2-x)(3-x)} \Rightarrow x = 1,5752$$

$$\eta = \frac{1,5752}{2} \cdot 100 = 78,76\%$$

50. Se rezolvă analog cu problema 49.

$$51. \tau = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{C_0(1-x)}$$

$$\tau = \frac{1}{0,78} \cdot \frac{0,5}{10(1-0,5)} = 0,1282 \text{ h} = 7,692 \text{ min.}$$

$$53. \pi_1 = \pi_2 \Rightarrow C_1 = C_2$$



$$M_{\text{uree}} = 60$$

$$M_{\text{alcool}} = 46$$

$$\text{alcool : uree} = 46 : 60 = 1 : 1,304.$$

$$55. \text{ a) Sol. } 63\% \text{ HNO}_3 \text{ conține în \% moli: } \% \text{ HNO}_3 = \frac{63/63}{\frac{63}{63} + \frac{37}{18}} \cdot 100 =$$

$$= 32,727\% \text{ și apă: } \% \text{ H}_2\text{O} = 67,273\% \text{ H}_2\text{O}$$

Masa molară medie a sol. HNO_3 63% este:

$$\bar{M}_1 = \frac{32,727}{100} \cdot 63 + \frac{67,273}{100} \cdot 18 = 32,727 \text{ kg/kmol sol. HNO}_3 \text{ 63\%}$$

Analog se calculează și masa molară medie a sol. H_2SO_4 98%:

$$\bar{M}_2 = 90 \text{ kg/kmol sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\%}$$

Amestecul echimasic va conține:

$$100 \text{ kg sol. HNO}_3 \text{ 63\% echivalente cu: } \frac{100}{32,727} = 3,056 \text{ kmoli}$$

$$100 \text{ kg sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 98\% echivalente cu: } 1,111 \text{ kmoli}$$

$$100 \text{ kg apă echivalente cu: } 5,556 \text{ kmoli}$$

$$\text{Total} = 9,723 \text{ kmoli}$$

$$\text{Compoziția \% moli a amestecului este: } \frac{3,056}{9,723} \cdot 100 = 31,43\% \text{ sol.}$$

HNO_3 63% ș.a.m.d.

b) Masa unui mol de amestec sulfonitric este:

$$\bar{M} = \frac{31,4306}{100} \cdot 32,727 + \frac{11,4265}{100} \cdot 90 + \frac{57,1429}{100} \cdot 18 = 30,856$$

$$1 \text{ mol toluen : 15 moli amestec sulfonitric} = 92 : 462,84.$$

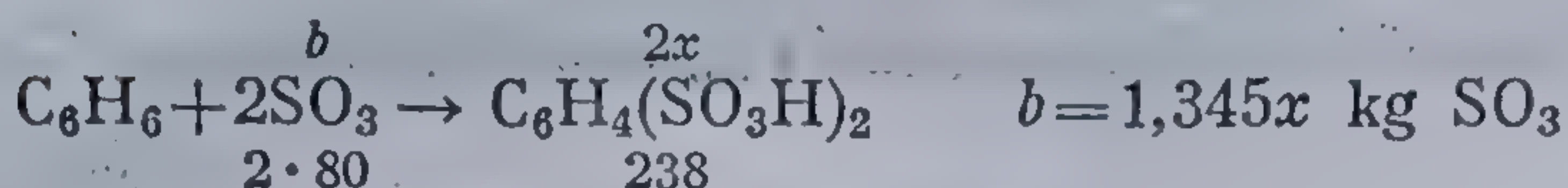
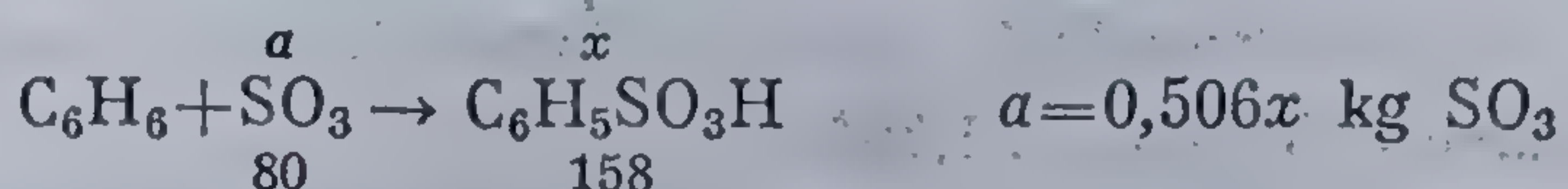
$$\text{Toluen în masa finală} = \frac{1,847}{100} (92 + 462,84) = 10,248 \text{ kg}$$

$$\eta = \frac{92 - 10,248}{92} \cdot 100 = 88,861\%$$

c) Masa de reacție cîntărește: $1\,847 \cdot \frac{92 + 462,84}{92} \cong 11,14 \text{ t}$. În urma unui calcul stoichiometric simplu se poate calcula compoziția masei de reacție finale.

57. Notăție: x — kg $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ obținute.

Ecuatiile reacțiilor de sulfonare sînt:



$$\text{Total kg SO}_3 = 1,851x \text{ kg SO}_3$$

$$40 \text{ kg oleum } 20\% \text{ SO}_3 \text{ conțin: } \begin{cases} 40 \cdot \frac{20}{100} = 8 \text{ kg SO}_3 \text{ care se consumă total} \\ 32 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ } 100\% \text{ care rămîn în masa de reacție.} \end{cases}$$

$$\text{Deci: } 1,851x = 8 \Rightarrow x = 4,322 \text{ kg C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$$

$$8,644 \text{ kg C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$$

$$\underline{32 \text{ kg H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Total kg} = 44,966 \text{ kg masă finală de reacție.}$$

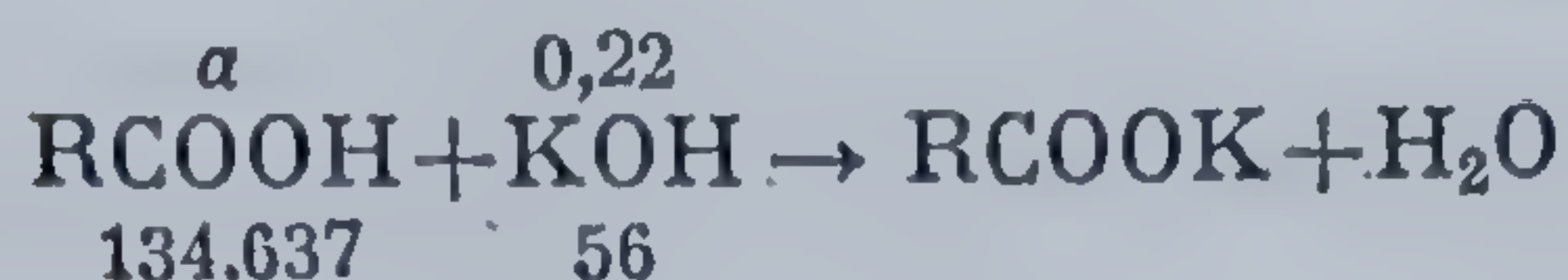
Compozițiile se calculează conform indicațiilor din aplicațiile anterioare.

58. Se rezolvă analog cu problema 65.

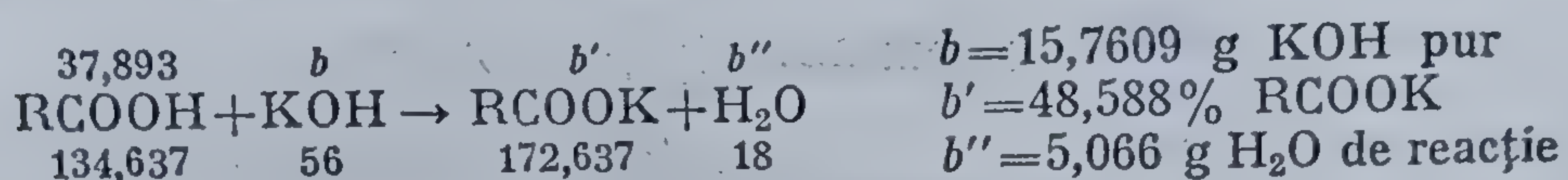
59. a) Compoziția % moli amestecului echimasic de acizi $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 (M_1 = 128)$ și $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 (M_2 = 142)$ este:

$$\% \text{ C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = \frac{1}{1 + \frac{128}{142}} \cdot 100 = 52,593\% \text{ și } 47,407\% \text{ C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$$

$$\bar{M}_{am\ C_7-C_8} = \frac{52,593}{100} \cdot 128 + \frac{47,407}{100} \cdot 142 = 134,637$$



$a = 0,52893$ g acizi/g leșie. La 100 g leșie găsim 52,893% acizi
 $52,893 - 15 = 37,893\%$ RCOOH transf. în RCOOK



Leșia conține: $\left\{ \begin{array}{l} 15\% \text{ acizi liberi} \\ 48,588\% \text{ RCOOK} \\ 12\% \text{ NES} \\ 2\% \text{ KOH} \\ 22,412\% \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$

Fracția de acizi naftenici bruți conține: 52,893 g RCOOH
 12 g NES
 y g H₂O

$$\text{Total} = 64,893 + y$$

Putem scrie raportul: $\frac{y}{64,893 + y} = \frac{2,24}{100} \Rightarrow y \cong 0,27 \text{ g H}_2\text{O}$

kg acizi naftenici bruți în 183,7 kg leșie = $\frac{64,893 + 0,27}{100} \cdot 183,7 = 119,705 \text{ kg.}$

b) Conform legii conservării masei putem scrie egalitatea:
 $52,893 + 12 + 0,27 + m_{\text{sol KOH}} = 100$

$$m_{\text{sol KOH}} = 33,62 \text{ kg sol. KOH}$$

$$\text{kg KOH reacționat} = 15,7609$$

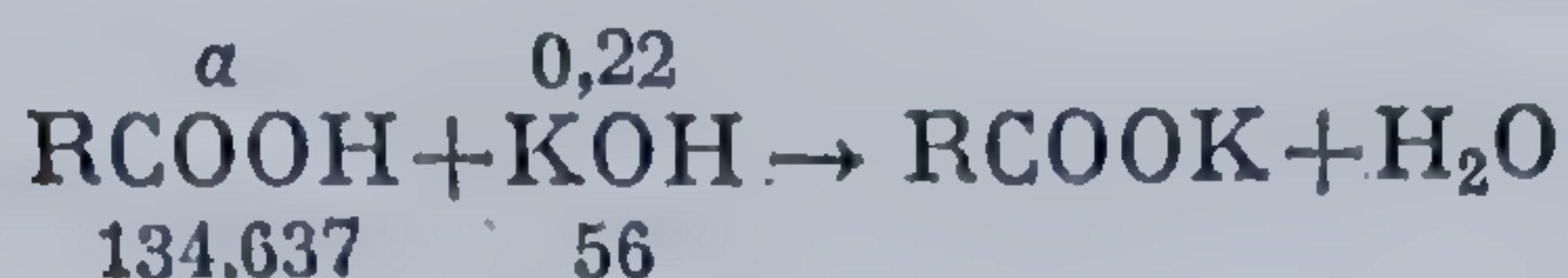
$$\text{kg KOH exces} = 2$$

$$\text{Total} = 17,7609 \text{ kg KOH folosit pentru neutralizare}$$

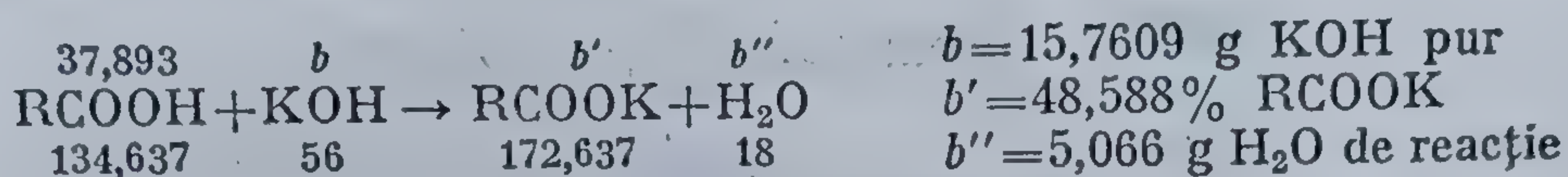
$$x\% = \frac{17,7609}{33,62} \cdot 100 = 52,828\%$$

c) $\eta_{\text{recuperare}} = \frac{25}{65,163} \cdot 100 = 38,365\%$

$$\bar{M}_{am\ C_7-C_8} = \frac{52,593}{100} \cdot 128 + \frac{47,407}{100} \cdot 142 = 134,637$$



$\alpha = 0,52893$ g acizi/g leșie. La 100 g leșie găsim 52,893% acizi
 $52,893 - 15 = 37,893\%$ RCOOH transf. în RCOOK



Leșia conține: $\left\{ \begin{array}{l} 15\% \text{ acizi liberi} \\ 48,588\% \text{ RCOOK} \\ 12\% \text{ NES} \\ 2\% \text{ KOH} \\ 22,412\% \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right.$

Fracția de acizi naftenici brute conține: 52,893 g RCOOH
 12 g NES
 y g H₂O

$$\text{Total} = 64,893 + y$$

Putem scrie raportul: $\frac{y}{64,893 + y} = \frac{2,24}{100} \Rightarrow y \cong 0,27 \text{ g H}_2\text{O}$

kg acizi naftenici brute în 183,7 kg leșie = $\frac{64,893 + 0,27}{100} \cdot 183,7 =$
 $= 119,705 \text{ kg.}$

b) Conform legii conservării masei putem scrie egalitatea:
 $52,893 + 12 + 0,27 + m_{\text{sol KOH}} = 100$

$$m_{\text{sol KOH}} = 33,62 \text{ kg sol. KOH}$$

$$\text{kg KOH reacționat} = 15,7609$$

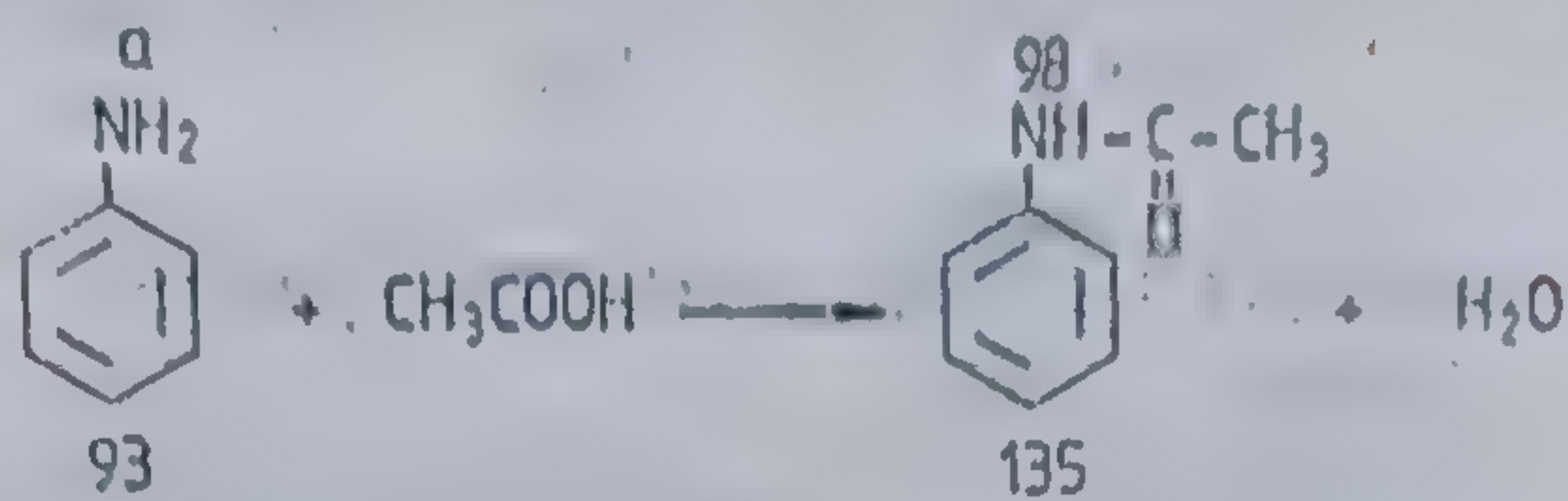
$$\text{kg KOH exces} = 2$$

$$\text{Total} = 17,7609 \text{ kg KOH folosit pentru neutralizare}$$

$$x\% = \frac{17,7609}{33,62} \cdot 100 = 52,828\%$$

$$\text{c) } \eta_{\text{recuperare}} = \frac{25}{65,163} \cdot 100 = 38,365\%$$

61. Ecuațiile reacțiilor sînt următoarele:



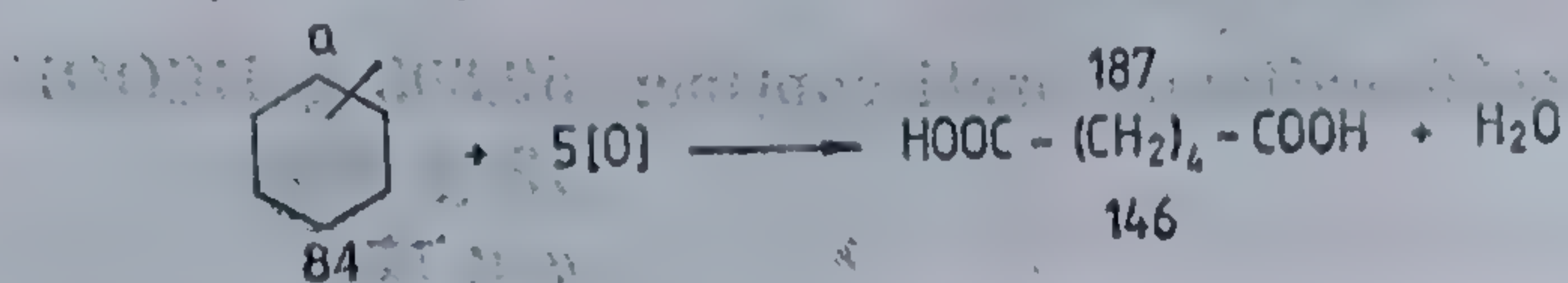
$$a = 67,511 \text{ g anilină}$$

$$b = 1,216 \text{ g anilină}$$

$$\text{Total} = 68,727 \text{ g}$$

$$\text{Conversia utilă} = \frac{67,511}{68,727} \cdot 100 = 98,231\%$$

62. Ecuația reacției de oxidare este:



$$a = 107,589 \text{ kg ciclohexan}$$

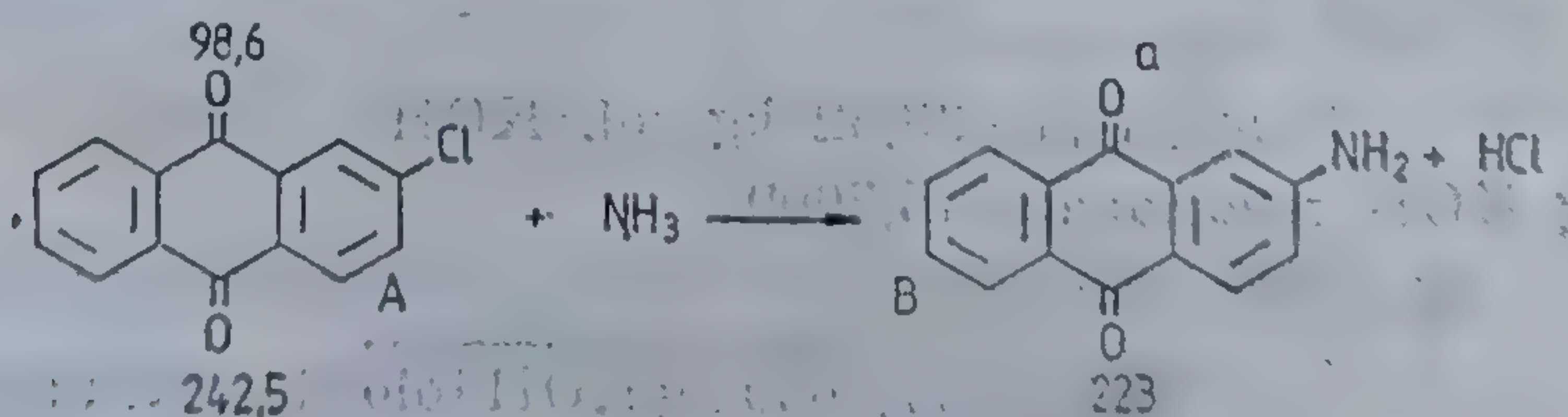
$$187 \text{ kg ac. adipic} \dots\dots\dots x \text{ kg ciclohexan}$$

$$86 \text{ kg} \dots\dots\dots 14 \text{ kg} \dots\dots\dots x = 30,442 \text{ kg ciclohexan}$$

$$\text{Total ciclohexan introdus} = 107,589 + 30,442 = 138,031 \text{ kg ciclohexan}$$

$$\eta = \frac{107,589}{138,031} \cdot 100 = 77,946\%$$

63. a) Ecuația reacției este:

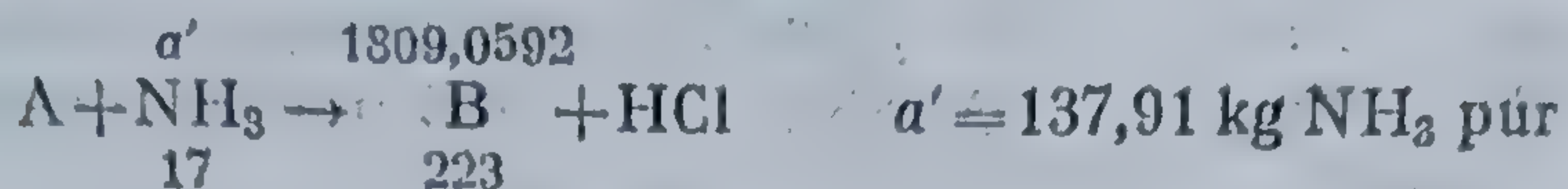


$$a = 90,671 \text{ g B}$$

$$\frac{1,4 \text{ g A}}{92,071 \text{ g}}$$

$$\text{puritatea B} = \frac{90,671}{92,071} \cdot 100 = 98,479\%$$

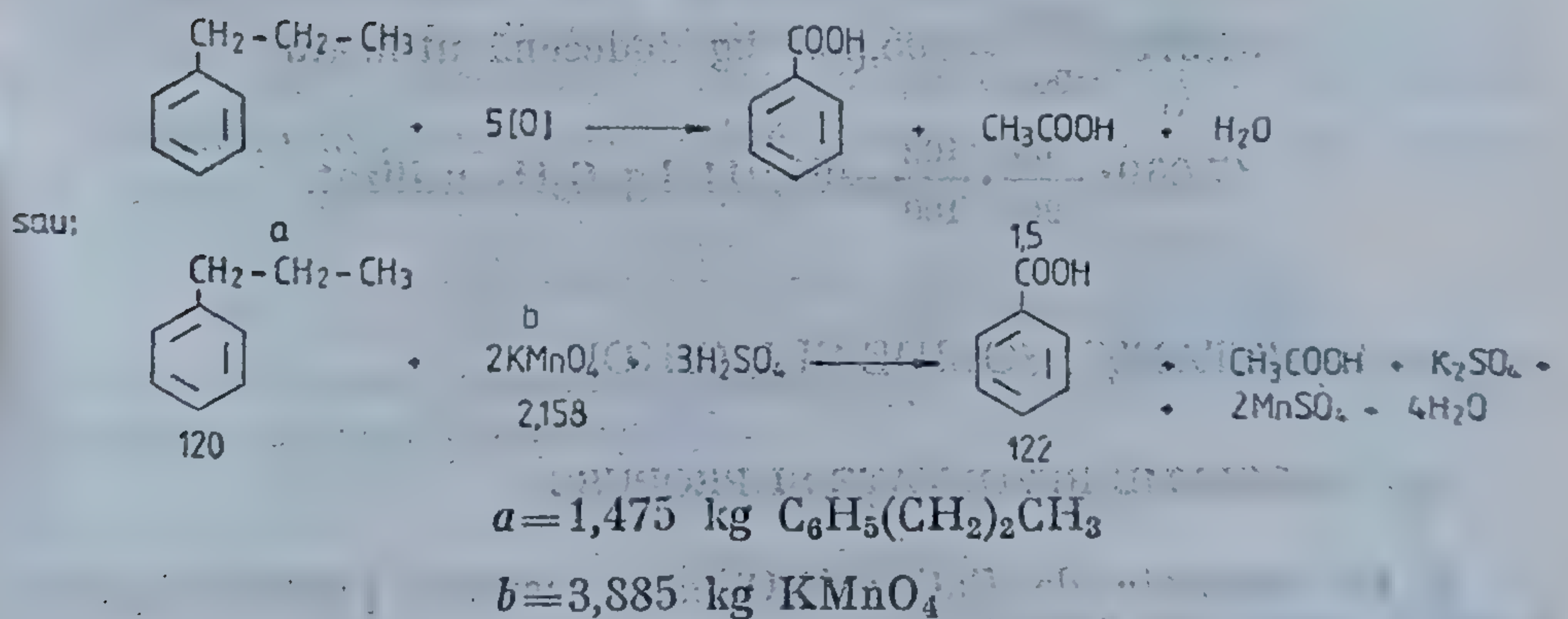
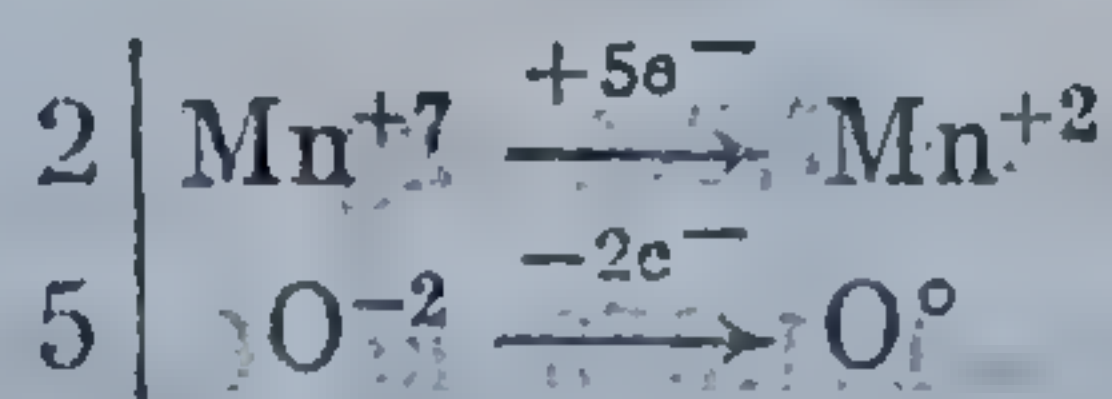
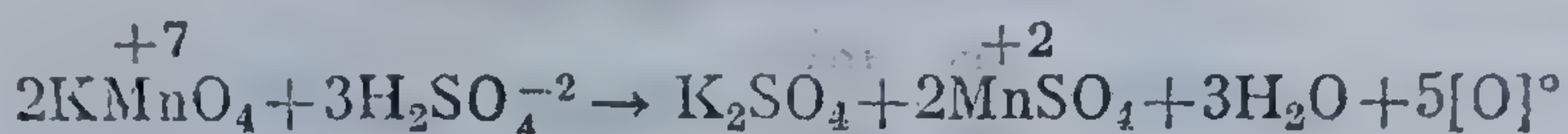
$$b) \text{ kg B pură} = 1837 \cdot \frac{98,479}{100} = 1809,0592 \text{ kg}$$



$$137,91 \cdot \frac{100}{98,6} \cdot \frac{112}{100} = 156,652 \text{ kg NH}_3 \text{ pur}$$

$$\text{kg sol. NH}_3 40\% = 156,652 \cdot \frac{100}{40} = 391,63 \text{ kg}$$

64. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \text{ introdus} = 1,475 \cdot \frac{100}{95} = 1,553 \text{ kg}$$

$$\text{kg KMnO}_4 \text{ pur introdus} = 3,885 \cdot \frac{100}{95} \cdot \frac{110}{100} = 4,498421 \text{ kg} = 4498,421 \text{ g}$$

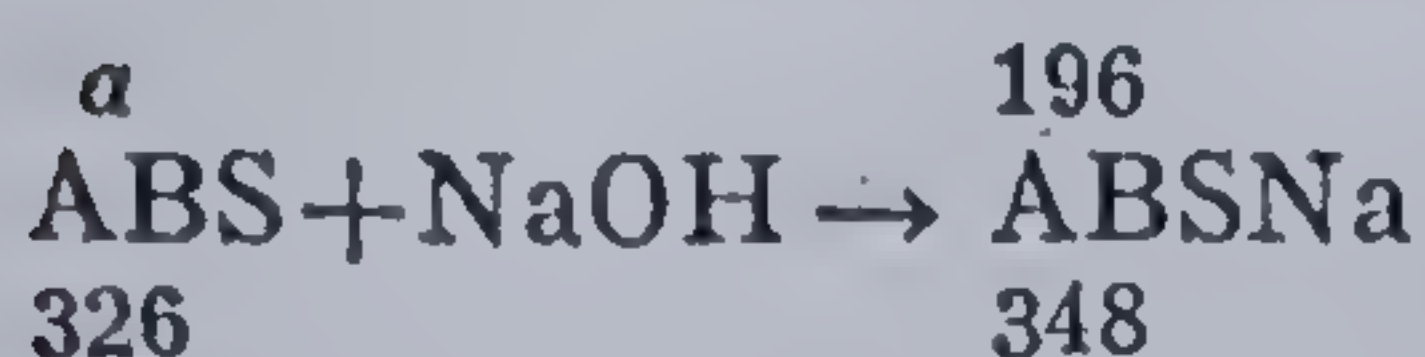
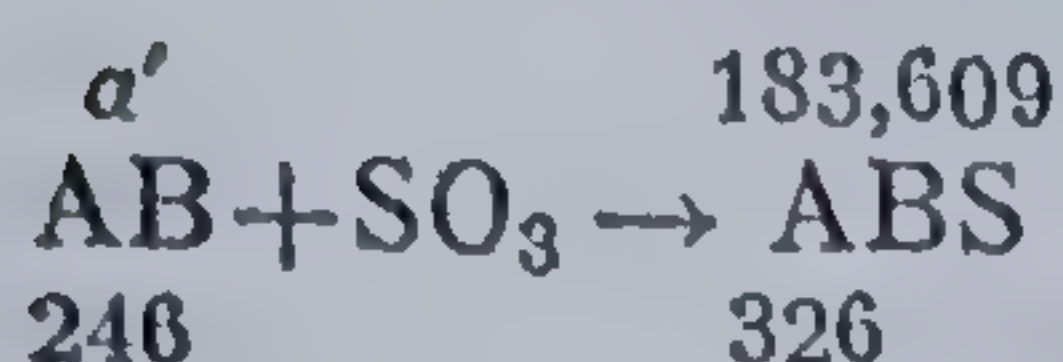
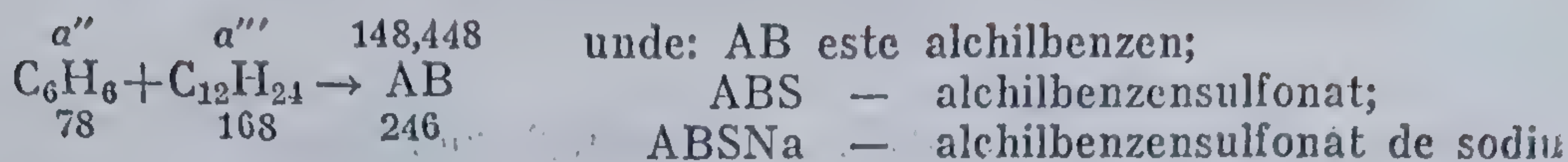
$$1 \text{ l sol. KMnO}_4 \dots\dots\dots 1 \cdot \frac{158}{5} = 31,6 \text{ g KMnO}_4$$

$$x \dots\dots\dots 4498,421 \text{ g}$$

$$x = 142,355 \text{ l sol. KMnO}_4 \text{ 1n}$$

b) Compoziția se calculează analog cu aplicațiile anterioare.

66. Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$a' = 138,5516 \text{ kg AB}$$

$$138,5516 \cdot \frac{100}{98} \cdot \frac{105}{100} = 148,448 \text{ kg AB}$$

$$a'' = 47,069 \text{ kg C}_6\text{H}_6$$

$$a''' = 101,379 \text{ kg C}_{12}\text{H}_{24}$$

$$101,379 \cdot \frac{100}{96} = 105,603 \text{ kg dodecenă utilizată}$$

$$47,069 \cdot \frac{100}{96} \cdot \frac{102}{100} = 50,011 \text{ kg C}_6\text{H}_6 \text{ utilizat.}$$

2.4. SUBSTANȚE SOLIDE ȘI LICHIDE

2.4.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Ce cantitate de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ este necesară pentru obținerea a 100 l soluție 2n CaCl_2 ?

R: 21,9 kg.

2. Care este masa de epsomit (sulfat de magneziu heptahidrat) ce trebuie adăugată la 280 g soluție saturată de sare la 20°C, pentru a deveni saturată la 40°C?

R: 78,415 g epsomit.

3. Se prepară soluția A folosind următoarele săruri cristaline: piatră vînată, sodă și clorură de calciu. Cantitățile de săruri utilizate înglobează în ele mase egale de apă de cristalizare. Dacă aceleași cantități de săruri cristaline s-ar dizolva separat în apă ar forma soluții A_1 , A_2 , A_3 de concentrații procentuale egale. Știind că $m_A = m_{A_1} + m_{A_2} + m_{A_3}$,

să se arate că, concentrația procentuală a soluției A nu poate fi egală cu concentrația procentuală a soluțiilor A_1 , A_2 sau A_3 . Demonstrați dacă acestea pot fi direct proporționale.

Rezolvare

$$M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 160 + 90 = 250$$

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 106 + 180 = 286$$

$$M_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 111 + 108 = 219$$

Masa apei din cele trei săruri trebuie să fie aceeași. Dacă luăm în lucru 1 mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, masa apei va fi 90 g.

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 160 + 90 = 250 \text{ g}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{106}{2} + \frac{180}{2} = 143 \text{ g}$$

$$m_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{111}{1,2} + \frac{108}{1,2} = 182,5 \text{ g.}$$

Notatii: x — masa apei necesară pentru obținerea soluției A_1 ;
 y — masa apei necesară pentru obținerea soluției A_2 ;
 z — masa apei necesară pentru obținerea soluției A_3 .

Presupunem egale concentrațiile procentuale ale soluțiilor A și A_1 (sau A_2 sau A_3). Putem scrie deci relațiile:

$$\frac{160}{250+x} = \frac{53}{143+y} = \frac{92,5}{182,5+z} = \frac{160+53+92,5}{250+143+182,5+x+y+z}$$

Dacă din aceste relații exprimăm y și z în funcție de x și introducem în relație obținem egalitatea (1):

$$y = 0,331x - 60,191$$

$$z = 1,73x + 250,02$$

$$\frac{160}{250+x} = \frac{305,5}{765,329+3,061x} \quad (1)$$

Din această egalitate rezultă pentru x o valoare negativă ceea ce este imposibil, x fiind o cantitate. Deci ceea ce am propus (egalitatea celor două concentrații $C_A \% = C_{A_1} \%$) nu este adevărat. Deci, cele două concentrații nu sînt egale, exact ceea ce trebuia demonstrat.

Vom căuta să aflăm acum dacă ele pot fi direct proporționale. Dacă simplificăm relația (1) obținem:

$$\frac{1}{250+x} = \frac{1,909}{765,329+3,061x}$$

Notatie: a — factor de proporționalitate.

Putem scrie relația care arată directă proporționalitate:

$$\frac{1}{250} = a \frac{1,909}{765,329 + 3,061x}$$

de unde rezultă: $x = \frac{400,9057 - 250a}{a - 1,6035}$ sau $x = f(a)$.

Variația acestei funcții se prezintă în tabelul 2.13.

Tabelul 2.13. Tabelul de variație a funcției: $x = \frac{400,9057 - 250a}{a - 1,6035}$

a	$-\infty$	$1,6035$	$+\infty$
$a - 1,6035$	-----	0	+++++
$400,9057 - 250a$	+++++	~ 0	-----
x	-----		-----

$x < 0$ pe tot intervalul. De aici rezultă că, cele două concentrații nu pot fi nici direct proporționale.

4. Un amestec echimolar de sulfat de fier și clorură de calciu se dizolvă într-o cantitate egală de apă. Calculați concentrația procentuală și concentrația procentuală molară a soluției rezultate în următoarele cazuri: a) când sărurile sînt anhidre și cantitatea de apă este dată în moli; b) când sărurile sînt anhidre și cantitatea de apă este dată în grame; c) când sărurile sînt hidratate și cantitatea de apă este dată în moli; d) când sărurile sînt hidratate și cantitatea de apă este dată în grame.

R: a) % greut.: 54,092% FeSO_4 ; 39,502% CaCl_2 ; 6,406% H_2O ; % moli: 33,333% FeSO_4 ; 33,333% CaCl_2 ; 33,333% H_2O ; b) % greut.: 28,897% FeSO_4 ; 21,103% CaCl_2 ; 50% H_2O ; % moli: 6,844% FeSO_4 ; 6,844% CaCl_2 ; 86,312% H_2O ; c) % greut.: 29,515% FeSO_4 ; 21,553% CaCl_2 ; 48,932% H_2O ; % moli: 6,25% FeSO_4 ; 6,25% CaCl_2 ; 87,5% H_2O ; d) % greut.: 15,292% FeSO_4 ; 11,167% CaCl_2 ; 73,541% H_2O ; % moli: 2,347% FeSO_4 ; 2,347% CaCl_2 ; 95,306% H_2O .

5. Se dizolvă într-un amestec echimolar de apă și alcool etilic, un amestec solid de iodură și azotat de potasiu. Frațiile molare ale iodurii în solvat și alcoolului în soluție sînt 0,275 respectiv 0,45. Să se afle compoziția (% moli și % greut.) soluției rezultate și solubilitatea totală în săruri, considerînd drept solvent alcoolul etilic diluat.

Rezolvare

Se fac următoarele considerații:

- amestecul lichid conține: 1 mol H_2O + 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- amestecul solid conține: 0,275 moli KI sau $0,275 \cdot 166 = 45,65$ g KI 0,725 moli KNO_3 sau $0,725 \cdot 101 = 73,225$ g KNO_3 .

Masa amestecului solid va fi: $45,65 + 73,225 = 118,875$ g.

Notatie: x — numărul de moli de alcool etilic în soluție

Putem scrie egalitatea:

$$\frac{x}{x+x+0,275+0,725} = 0,45; \text{ de unde rezultă: } x=4,5.$$

Soluția va conține deci:	0,275 moli KI respectiv	45,650 g KI
	0,725 moli KNO_3 respectiv	73,225 g KNO_3
	4,5 moli H_2O respectiv	81,000 g H_2O
	4,5 moli $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ respectiv	207,000 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
	10 moli soluție respectiv	406,875 g.

Compoziția soluției în procente molare va fi: 2,75% KI; 7,25% KNO_3 ; 45% H_2O ; 45% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Compoziția soluției în procente de greutate va fi: 11,219% KI; 17,996% KNO_3 ; 19,908% H_2O ; 50,876% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Masa solventului în soluție $= 81 + 207 = 288$ g.

Masa sărurilor în soluție $= 45,65 + 73,225 = 118,875$ g.

Vom calcula solubilitatea s :

288 g solvent 118,875 g săruri

100 g s

$$s = 41,276 \text{ g săruri/100 g solvent.}$$

6. a) Se evaporă la sec 800 g soluție de alaun de K și Al saturată la 70°C , rezultând 378,95 g sare.

Care este solubilitatea (în g sare anhidră/100 g apă) la această temperatură și care este fracția molară a solutului anhidru și hidratat în această soluție?

b) Dacă aceeași soluție se răcește pînă la 50°C (cînd concentrația procentuală a soluției saturate este 16,234%), se depun m g cristale care conțin 2% soluție mamă. Ce valoare numerică are m ?

R: a) 34,74 g sare anhidră/100 g apă; $x_{\text{solut anhidru}} = 0,0237$, $x_{\text{solut hidratat}} = 0,033$; b) $m = 204,093$.

7. Dizolvînd 150 g sodă cristalizată în 25,93 g apă se obține o soluție saturată la 60°C . Pentru saturarea acestei soluții la 40°C , după răcire se mai adaugă 51,72 g sodă cristalizată. Dacă se răcește progresiv pînă la $30,20$ respectiv 10°C , încep să se depună cristale, iar soluția saturată finală conține 32,3234 g sodă cristalizată la 100 g solvent.

Reprezentați grafic solubilitatea sării anhidre funcție de temperatură și calculați cantitatea totală de cristale depuse la răcirca progresivă.

Rezolvare

$$S_{60^{\circ}\text{C}} = \frac{\frac{106}{286} \cdot 150}{\frac{180}{286} \cdot 150 + 25,93} \approx 46,2 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ anh./100 g H}_2\text{O}$$

$$S_{40^{\circ}\text{C}} = \frac{\frac{106}{286} \cdot (150 + 51,72)}{\frac{180}{286} \cdot (150 + 51,72) + 25,93} = 48,9 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ anh./100 g H}_2\text{O}$$

$$S_{10^{\circ}\text{C}} = 32,3234 \cdot \frac{106}{286} = 11,98 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \text{ anh./100 g H}_2\text{O.}$$

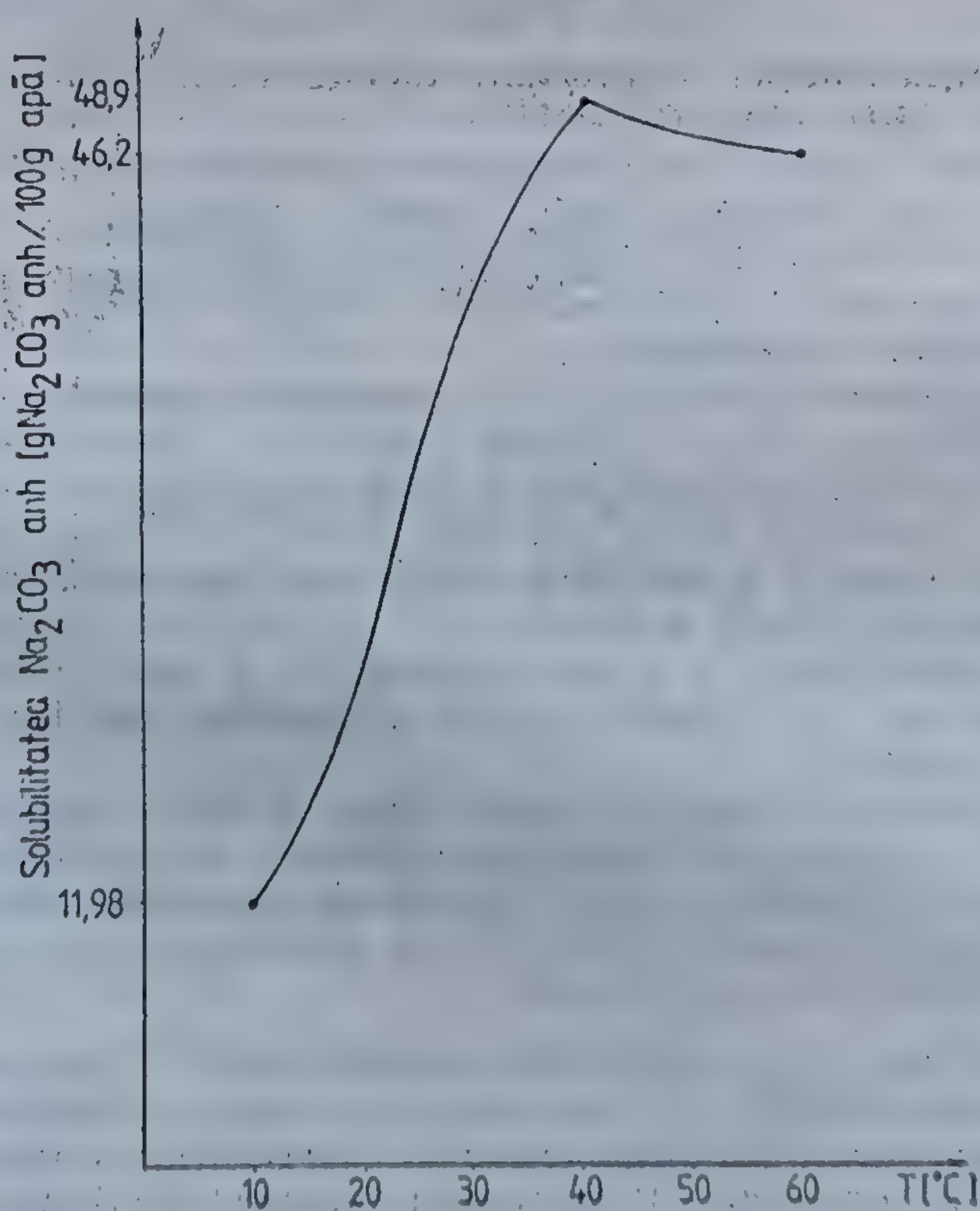


Fig. 2.5. Reprezentarea grafică a solubilității Na_2CO_3 anh. în apă.

Reprezentarea grafică a solubilității sării anhidre în funcție de temperatură este dată în figura 2.5.

Notăție: x — cantitatea de $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ cristale depuse la răcirea progresivă.

Vom putea scrie relația:

$$\frac{11,98}{100} = \frac{74,763 - \frac{106}{286}x}{152,887 - \frac{180}{286} \cdot x}$$

de unde rezultă: $x = 191,217$ g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ depus.

8. Un amestec echimolar de sodă de rufe și sodă caustică se dizolvă într-un amestec de apă și metanol, fracțiile molare ale alcoolului în dizolvant și soluție fiind 0,75 respectiv 0,25. Să se determine: a) compoziția amestecului echimolar în cei doi componenți; b) compoziția solventului în procente de greutate; c) compoziția soluției rezultate, exprimată în: procente masice, procente molare, molaritate, normalitate și molalitate considerînd $\rho_{\text{sol}} = 1,15$ g/cm³.

R: a) 87,73% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 12,27% NaOH; b) 84,21% CH_3OH ; 15,79% H_2O ; c) % greut.: 29,9% Na_2CO_3 ; 11,283% NaOH; 6,77% CH_3OH ; 52,045% H_2O ; % moli: 7,692% Na_2CO_3 ; 7,692% NaOH; 5,769% CH_3OH ; 78,846% H_2O ; 3,244 moli Na_2CO_3 /1 sol.; 3,244 moli NaOH/1 sol.; 6,488 vali Na_2CO_3 /1 sol.; 3,244 vali NaOH/1 sol.; 70,175 moli subst./1 000 g solvent.

9. Calculați efectul termic produs la dizolvarea a 14,5 g KI în apă la 25°C, cunoscînd că se obține o soluție de concentrație 4,37%. Dacă soluția rezultată are o căldură specifică de 1,2 cal/g grad, determinați temperatura acesteia.

Se dă $\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 4,91$ kcal/mol KI dizolvat în n moli H_2O (unde $n \geq 200$).

R: 428,889 cal; 23,923°C.

10. Care este presiunea de vapori (atm) a unei soluții apoase de glicerină care conține 160 g solut la 500 g apă?

Rezolvare

$$M_{\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3} = 92$$

$$\text{Nr. moli glicerină} = \frac{160}{92} = 1,739 \text{ moli} = n_2$$

$$\text{Nr. moli apă} = \frac{500}{18} = 27,778 \text{ moli} = n_1$$

Pentru calculul variației presiunii de vapori folosim formula:

$$\Delta p = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cdot p_0 \quad (1)$$

unde: Δp este variația presiunii;

n_2 — nr. moli solut;

n_1 — nr. moli solvent;

p_0 — presiunea atmosferică.

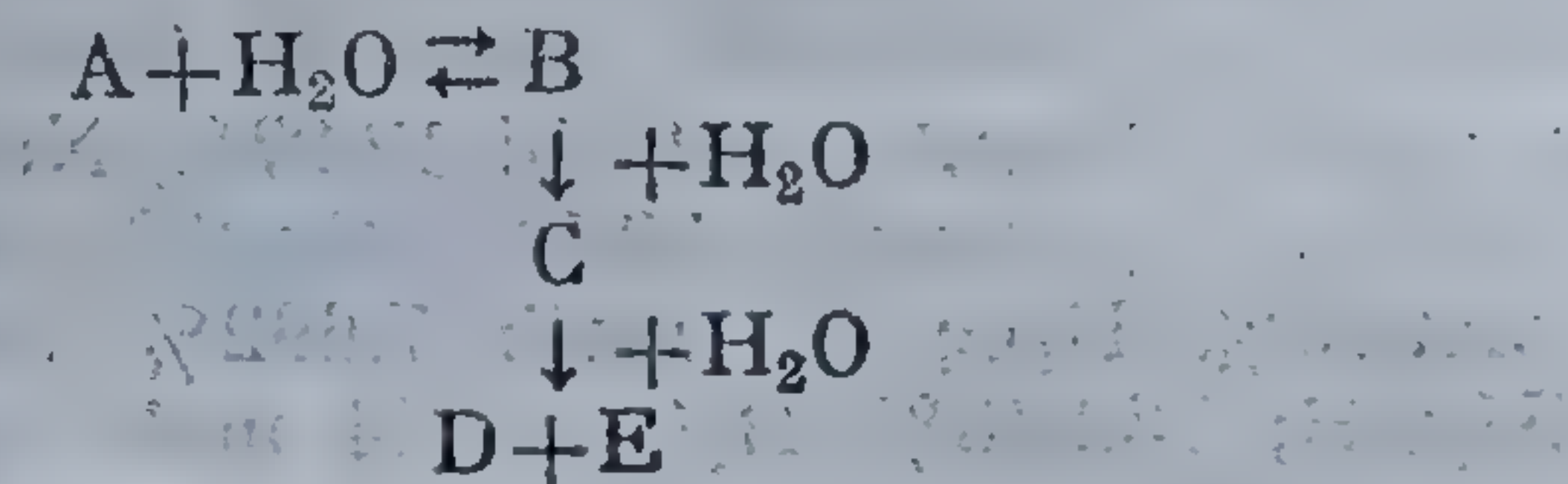
Înlocuind în formula (1), datele cunoscute, rezultă:

$$\Delta p = \frac{1,739}{27,778 + 1,739} \cdot 760 = 44,7756 \text{ mm Hg.}$$

Presiunea de vapori p a soluției apoase va fi:

$$p = \frac{760 - 44,7756}{760} = 0,941 \text{ atm.}$$

11. Care este tensiunea de vapori a soluției apoase S de substanță necunoscută A (ce conține 46,66% N) dacă solventul conținut de S se află în raport stoichiometric cu A, astfel încît să aibă loc cu randament ideal transformările din schema:



Determinați: a) substanțele A—E și reconstituiți schema știind că prin dizolvarea în 0,15 moli apă a 3 g substanță A — formîndu-se soluția S — se obține o creștere a $p \cdot f$ cu 9,63°C. Care este masa și concentrația procentuală molară a soluției S; b) ce proprietate a lui A este ilustrată de transformările din schema de mai sus și ce cantitate de substanță C se obține.

Se dau: constanta ebullioscopică a apei $K_{e,H_2O} = 0,52$ și tensiunea de vapori a acesteia = 17,2 mm Hg.

R: a) A: uree; B: $O=C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow ONH_2 \end{array}$; C: $(NH_4)_2CO_3$; NH_4HCO_3 ;

E: NH_4OH ; 5,7 g; 25% A; 75% H_2O ; b) folosirea ureei ca îngrășămint; 4,8 g $(NH_4)_2CO_3$.

12. Calculați presiunea osmotică la 10°C a unei soluții de $CaCl_2$ 0,05n, cunoscînd coeficientul osmotice al acesteia $f_0 = 0,92$.

Rezolvare

Presiunea osmotică π a soluției 0,05n $CaCl_2$ se calculează cu formula:

$$\pi = CRT$$

în care: π este presiunea osmotică;
 C — concentrația molară a soluției;
 R — constanta generală a gazelor;
 T — temperatura soluției.

Înlocuind în formulă datele din problemă vom obține valoarea teoretică pentru π :

$$\pi = \frac{0,05}{2} \cdot 0,082 \cdot 283 = 0,58 \text{ at.}$$

Dar: $f_0 = \frac{i}{n_i}$ de unde: $i = f_0 \cdot n_i = 0,92 \cdot 3 = 2,76$.

Valoarea reală a lui π , notată π' , va fi următoarea:

$$\pi' = 0,58 \cdot 2,76 = 1,6 \text{ at.}$$

13. Să se determine presiunea osmotică la 18°C și gradul de disociere a electrolitului într-o soluție 0,5 molal de MgCl_2 care se solidifică la $-2,05^\circ\text{C}$. Se dă constanta crioscopică pentru apă: $K_i = 1,86$.

R: 25,102 at; 60,2%.

14. Se introduce în celula unui osmometru o soluție apoasă de zahăr cu concentrația 0,07% și $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$. Determinați înălțimea la care se ridică lichidul (soluția) în tubul osmometrului, după stabilirea echilibrului osmotic la temperatura de 21°C ?

R: 51,02 cm.

15. 1 l soluție $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 18,37% ($\rho = 1,02 \text{ g/cm}^3$) se concentrează pînă la 4 normal prin adăugare de sare de calciu hexahidrat, volumul soluției inițiale crescînd astfel cu 18,37%. Soluția concentrată rezultată, de densitate $\rho \text{ g/cm}^3$, are presiunea osmotică egală cu 100 atm la 21°C . Determinați: a) valoarea lui ρ și cantitatea de hexahidrat adăugat pentru concentrare; b) coeficientul izotonic (i) și cel osmotic (f_0) pentru soluția concentrată.

R: a) $\rho = 1,143 \text{ g/cm}^3$; 333,134 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; b) $i = 2,074$; $f_0 = 0,6913$.

16. Să se determine masa moleculară a glucozei dacă o soluție care conține 0,9 g/l este la temperatura de 15°C izotonică cu o soluție apoasă de zaharoză ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) la -5°C , care se solidifică la $-0,01^\circ\text{C}$.

Se dau: $\rho_{\text{sol}} \sim 1 \text{ g/cm}^3$; $K_i = 1,86$.

R: $M \approx 180$.

17. Calculați temperatura de fierbere T_f a unei soluții de zahăr care conține 34,2 g zahăr la 60 g apă. ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$).

Rezolvare

Se calculează creșterea de temperatură după formula:

$$\Delta t_f = K_e \frac{1\,000 \cdot \frac{m_1}{M_1}}{m_2} \quad (1)$$

în care: Δt_f este creșterea de temperatură;

K_e — constanta ebulioscopică a apei ($K_e = 0,52$);

m_1 — masa solutului;

M_1 — masa molară a solutului;

m_2 — masa solventului.

Deci:

$$\Delta t_f = 0,52 \frac{1\,000 \cdot 34,2}{60} = 0,867^\circ\text{C}$$

$$T_f = 100 + 0,867 = 100,867^\circ\text{C}.$$

18. Determinați temperatura de solidificare a unei soluții de uree (în apă) de concentrație 2 molar și $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

R: $T_s = -3,796^\circ\text{C}$.

19. Determinați punctul de fierbere al unei soluții 2M de ZnCl_2 în apă ($\rho \cong 1 \text{ g/cm}^3$) cunoscând coeficientul izotonic al acesteia $i = 2,85$.

Rezolvare

Creșterea teoretică a temperaturii de fierbere se calculează conform formulei (1) de la problema 17:

$$\Delta t_f = 0,52 \frac{1\,000 \cdot 2}{728} = 1,4286^\circ\text{C}.$$

Creșterea reală a temperaturii va fi: $\Delta t'_f = i \cdot \Delta t_f$

$$\Delta t'_f = 1,4286 \cdot 2,85 = 4,0715^\circ\text{C}.$$

Temperatura de fierbere a soluției va fi deci:

$$T_f = 100 + 4,0715 = 104,0715^\circ\text{C}.$$

20. Calculați punctul de solidificare a unei soluții apoase de CuSO_4 0,5 molal, știind că factorul van't Hoff al acesteia este 1,72.

R: $T_s = -1,6^\circ\text{C}$.

21. Care este pK_a -ul pentru cianura de potasiu, știind pentru HCN valoarea $pK_a = 9,14$.

Rezolvare



$$K_h = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{CN}^-]}$$



$$K_a = \frac{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCN}]}$$

$$K_a \cdot K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \cdot \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{CN}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_a \cdot K_h = K_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{de unde:} \quad K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a}$$

$$pK_a + pK_h = pK_{\text{H}_2\text{O}} = 14$$

$$pK_h = 14 - pK_a$$

$$pK_h = pK_{\text{H}_2\text{O}} - pK_a = 14 - 9,14 = 4,86$$

$$pK_h = 4,86.$$

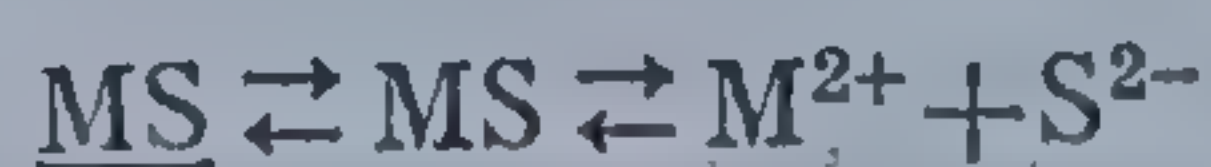
22. a) Cum vă explicați apartenența cationului Cu^{2+} la grupa de cationi care pot fi separați sub formă de sulfuri în mediu puternic acid ($\text{pH}=0$), spre deosebire de cationul Zn^{2+} care aparține grupei de cationi care se separă sub formă de sulfuri în mediu bazic ($\text{pH}=10$).

Demonstrație

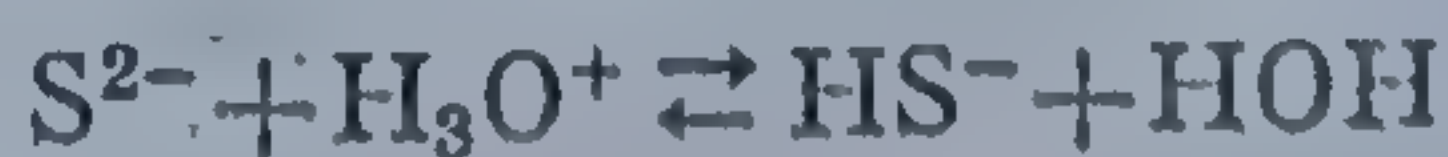
b) Dacă avem la dispoziție o soluție apoasă care conține ambii cationi, cum va decurge separarea?

Se dau: pentru H_2S : $K_{a_1} = 10^{-7}$; $K_{a_2} = 10^{-13}$; $P_{s(\text{CuS})} = 10^{-35}$; $P_{s(\text{ZnS})} = 10^{-24}$.

Rezolvare



$$P_s = [\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HS}^-]} = 10^{-13}$$



$$K_{a_1} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 10^{-7}$$

$$S = [M^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$$

$$S = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right)$$

$$S = \sqrt{K_S} \sqrt{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}}$$

$$S = K_S^{1/2} (1 + 10^{pK_{a_2} - pH} + 10^{pK_{a_1} + pK_{a_2} - 2pH})^{1/2}$$

La $pH=0$

$$S_{CuS} = \sqrt{10^{-35}} \cdot \sqrt{1 + 10^{13-0} + 10^{13+7-0}} = 10^{-17,5} \cdot 10^{10} = 10^{-7,5} \text{ mol/l.}$$

$$S_{ZnS} = \sqrt{10^{-24}} \cdot 10^{10} = 10^{-12} \cdot 10^{10} = 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

ZnS este deci practic solubilă în mediu acid. Va precipita în acest mediu doar CuS.

La $pH=10$.

$$S_{CuS} = \sqrt{10^{-35}} \cdot \sqrt{1 + 10^{13-10} + 10^{13+7-20}} = 10^{-17,5} \cdot 10^{1,5} = 10^{-16} \text{ mol/l.}$$

$$S_{ZnS} = \sqrt{10^{-24}} \cdot 10^{1,5} = 10^{-10,5} \text{ mol/l.}$$

La $pH=10$, ambele sulfuri sînt insolubile.

b) Separarea va decurge astfel:

— se precipită în mediu acid ($pH=0$) cationii Cu^{2+} sub formă de CuS.

— se filtrează precipitatul de CuS.

— se adaugă soluție de bază la filtrat pînă cînd pH -ul ajunge la valoarea 10. Atunci precipită cationul Zn^{2+} sub formă de ZnS.

Separarea nu poate avea loc invers — întîi precipitarea ZnS la $pH=10$ și apoi CuS la $pH=0$ — pentru că la $pH=10$ precipită ambele sulfuri.

23. Să se determine raportul concentrațiilor ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} într-o soluție bazică pentru a precipita concomitent hidroxizii respectivi. ($P_{S(Fe(OH)_2)} = 1,8 \cdot 10^{-15}$, $P_{S(Fe(OH)_3)} = 5 \cdot 10^{-38}$).

$$R: Fe^{2+}/Fe^{3+} = 4,378 \cdot 10^{17}.$$

24. Care trebuie să fie concentrația minimă a ionilor de clor pentru ca precipitatul roșu de cromat de argint să se transforme în precipitat alb de clorură de argint?

$$\text{Se dau: } P_{S(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12}; \quad P_{S(AgCl)} = 10^{-10}.$$

$$R: 2,7198 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

25. Care este solubilitatea AgCl într-o soluție în care concentrația excesului de ioni Cl^- este 1,775 g/l?

Se dau: $P_{S(\text{AgCl})} = 10^{-10}$ și constanta de instabilitate a AgCl: $K = 10^{-3}$.

Rezolvare

$$S = [\text{AgCl}] + [\text{Ag}^+]$$

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

$$P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$S = \frac{P_s}{K} + \frac{P_s}{C}$$

$$S = \frac{P_s}{K} + \left(1 + \frac{K}{C}\right) \frac{P_s}{C}$$

$$C = \frac{1,775}{35,5} = 0,05 \text{ ioni g/l}$$

$$S = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} \left(1 + \frac{10^{-3}}{0,05}\right) = 1,02 \cdot 10^{-7}$$

26. Care este pH-ul de precipitare al hidroxidului de zinc într-o soluție care conține 0,1837 g Zn^{2+} /l soluție.

Se dau: $K_w = 10^{-14}$ și $P_{S(\text{Zn}(\text{OH})_2)} = 7,1 \cdot 10^{-18}$.

R: 6,7.

27. a) Cu cât % se modifică concentrația în ioni gram sulfat a soluției de CuSO_4 10% care s-a obținut din 18,37 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, la trecerea unui curent de intensitate 1 000 mA timp de 42 min la un randament de 95,734%. Cum vă explicați acest rezultat? b) Care este volumul gazului degajat la anod, măsurat la 20 atm și 120°C?

R: $C\%_{\text{so}_4^{2-}}$ crește cu 0,858%; b) 10,07 ml O_2 .

28. O soluție apoasă de AgNO_3 se electrolizează cu un curent de 18 A timp de 17 min, folosind electrozi de argint. Raportul diferențelor între masele electrozilor înainte și după electroliză este 1 : 3,236. Calculați: a) cu câte grame crește (în urma electrolizei) diferența între masele electrozilor de argint; b) dacă unul din electrozi se dizolvă în 25 g soluție 60% HNO_3 rezultă o soluție de sare. Determinați masele celor doi electrozi înainte și după electroliză și concentrația procentuală a soluției de sare rezultată la dizolvare.

Rezolvare

a) Schema procesului de electroliză este dat în figura 2.6.

Notatii: m — masa unuia din electrozi;

a — diferența inițială (Δ_i) între masele celor doi electrozi;

x — masa de Ag depus la electroliză.

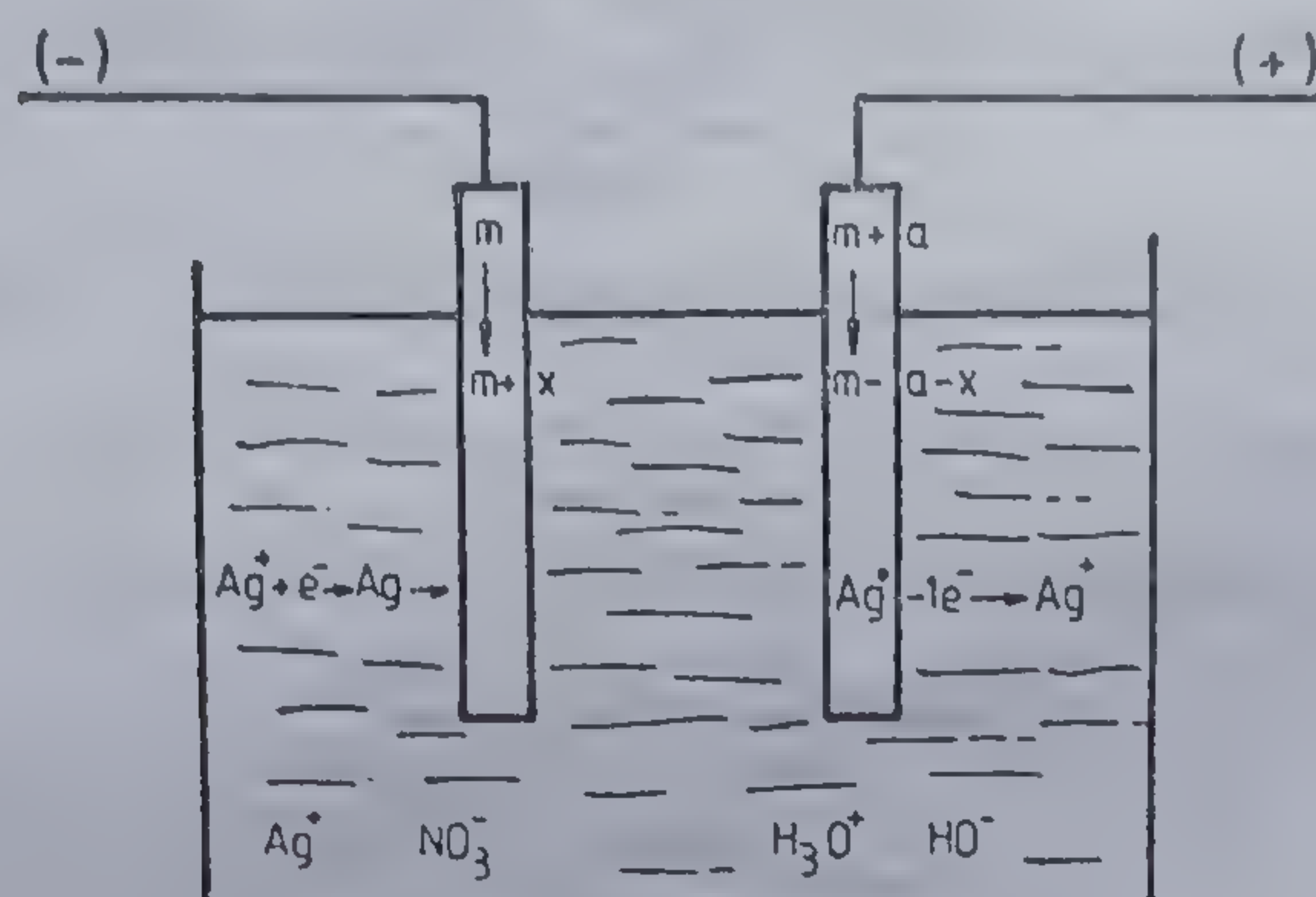


Fig. 2.6. Schema procesului de electroliză cu electrozi de Ag, a soluției apoase de AgNO_3 .

Calculăm diferențele inițială (Δ_i) și finală (Δ_f) dintre masele celor doi electrozi:

$$\Delta_i = m + a - m = a$$

$$\Delta_f = m + x - m - a + x = 2x - a.$$

Conform cu datele problemei putem scrie relația:

$$\frac{\Delta_i}{\Delta_f} = \frac{1}{3,236} \text{ sau } \frac{a}{2x - a} = \frac{1}{3,236}$$

de unde rezultă: $x = 2,118a$ (1)

Masa Ag depus la electroliză (x) se poate calcula după formula:

$$x = \frac{M_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{F} \quad (2)$$

în care M_{Ag} este masa atomică a Ag (108);

I — intensitatea curentului, A;

t — timpul de electroliză, s;

F — numărul lui Faraday (96 500°C).

Introducând datele problemei în formula (2) obținem pentru x valoarea 20,548. Folosind această valoare în formula (1) obținem pentru a valoarea 9,7016.

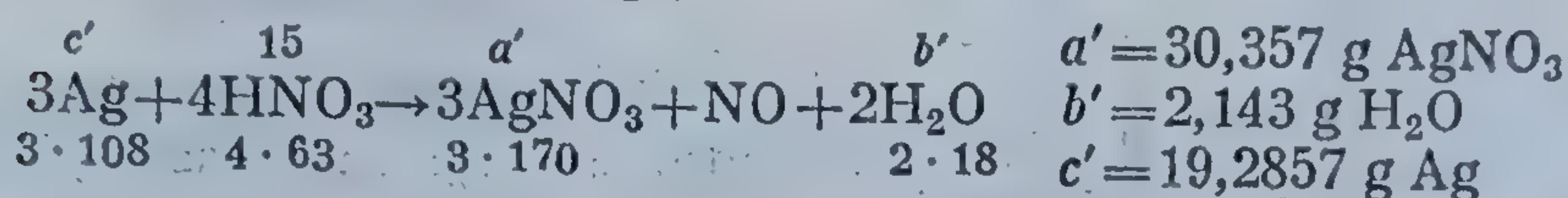
Diferența între masele celor doi electrozi de argint, în urma electro-
lizei, crește cu $\Delta'g$:

$$\Delta' = 2x - a - a = 2(x - a) = 2(20,548 - 9,7016) = 21,6928 \text{ g.}$$

b) Cantitatea de HNO_3 pur conținut în soluția 60% este:

$$\frac{60}{100} \cdot 25 = 15 \text{ g HNO}_3 \text{ pur.}$$

Ecuația reacției dintre Ag și acidul azotic este:



Masele celor doi electrozi vor fi:

$$m + a - x = m + 9,7016 - 20,548 = m - 10,8464$$

$$m + x = m + 20,548.$$

Dar: (I) $m - 10,8464 = 19,2857$ de unde rezultă: $m = 30,1321 \text{ g}$

(II) $m + 20,548 = 19,2857$ de unde rezultă: $m = -1,2623 \text{ g}$.

A doua posibilitate se exclude ($m < 0$), prima ipoteză fiind cea accep-
tată de problemă.

Deci: — înainte de electroliză, electrozii au avut masele:

$$m = 30,1321 \text{ g}$$

$$m + a = 30,1321 + 9,7016 = 39,8337 \text{ g}$$

— după electroliză, electrozii au masele

$$m - 10,8464 = 19,2857 \text{ g}$$

$$m + 20,548 = 50,6801 \text{ g}$$

— soluția de AgNO_3 conține:

$$a' = 30,357 \text{ g AgNO}_3$$

$$\text{g apă} = 25 - 15 + 2,143 = 12,143 \text{ g}$$

$$\text{masa soluției} = 30,357 + 12,143 = 42,5 \text{ g}$$

$$\% \text{AgNO}_3 = 71,428\%$$

29. Se electrolizează o soluție obținută prin dizolvarea $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în 300 g apă. Concentrația cristalohidratului în soluție este 10%. Să se determine: a) ce cantitate (litri) de gaz se captează, dacă randamentul electrolizei este 80%, iar randamentul de captare a gazului 98%; b) compoziția în procente de volum și greutate a gazului obținut; c) timpul necesar electrolizei cu un curent de 15 A, dacă randamentul de curent este 85%.

Indicație: în rezolvarea punctului c) se va ține seama de punctul a).

R: a) 8,608 l; b) % vol.: % C_2H_6 = % H_2 = 25%; % CO_2 = 50%;
% greut.: 25% C_2H_6 ; 1,667% H_2 ; 73,333% CO_2 ; c) 38,632 min.

30. Calculați f.e.m. a pilei Daniel-Iacobi dacă soluțiile componente ($ZnSO_4$ și $CuSO_4$) au concentrațiile: 1,17 m respectiv 1,25n la 25°C.

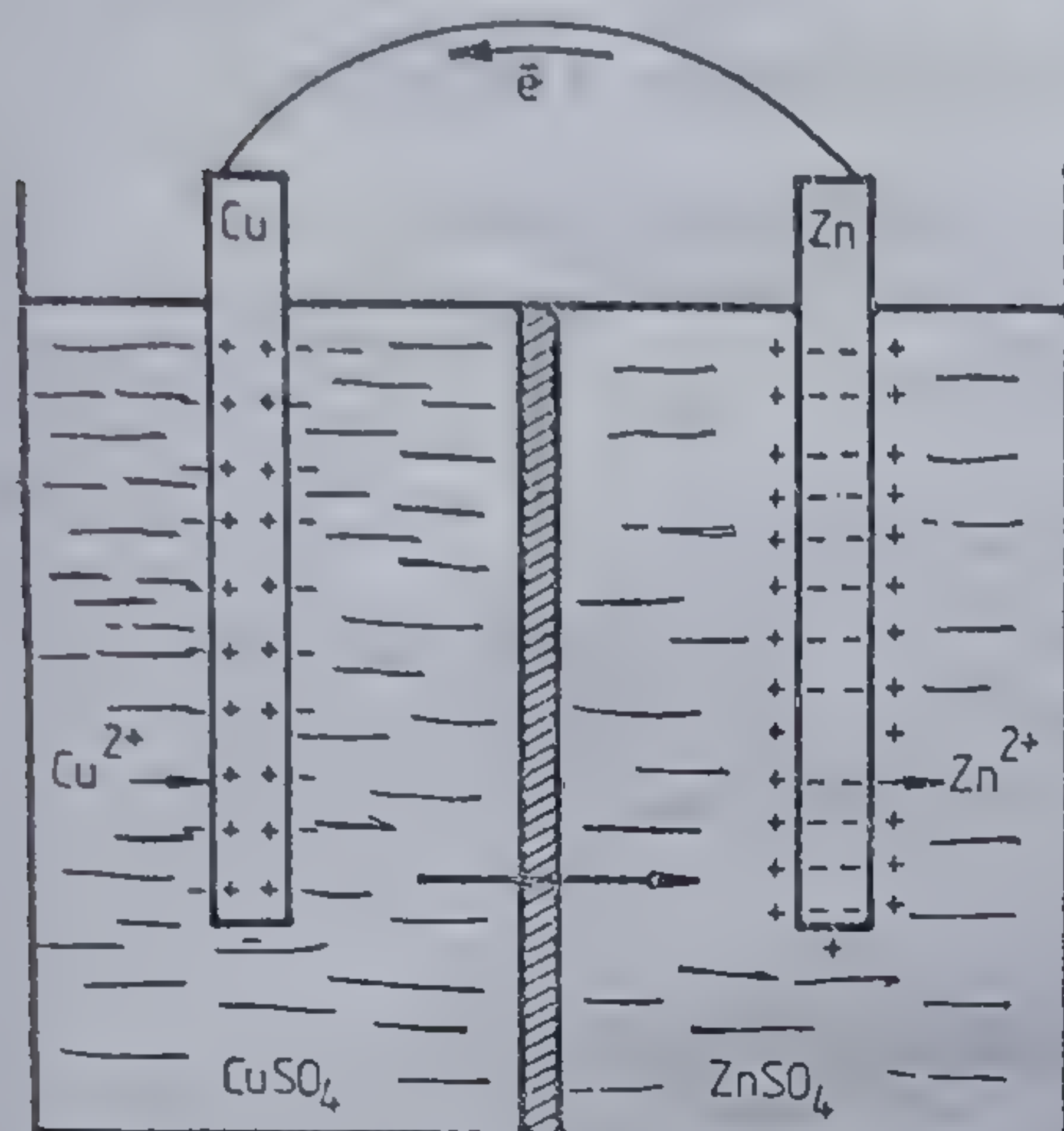
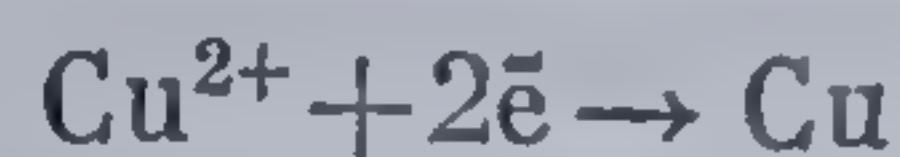


Fig. 2.7. Pila Daniel—Iacobi cu diagramă.

Rezolvare (figura 2.7).

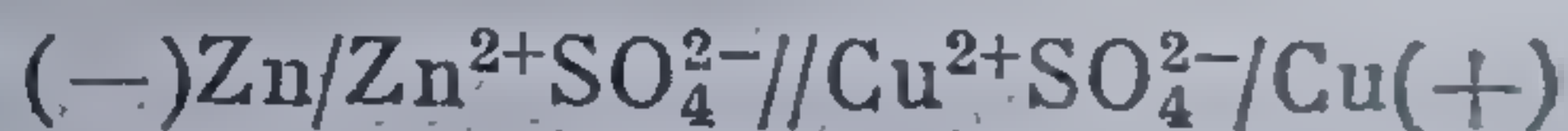
Reacțiile chimice la electrozi sînt:



iar reacția chimică totală care produce curentul electric în această pilă este:



Pila Daniel Iacobi se reprezintă convențional prin următoarea formulă:



Cu datele din anexa 8 calculăm:

$$E_p = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ V}$$

$$E_p = E_2^0 - E_1^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{0x_2}}{C_{0x_1}}$$

$$E_p = 1,1 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}$$

$$C_{Cu^{2+}} = \frac{1,25}{2} = 0,625 \text{ m}$$

$$C_{Zn^{2+}} = 0,117 \text{ m}$$

$$E_p = 1,1 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,625}{0,117} \cong 1,121 \text{ V}$$

Deci f.e.m. a pilei Daniel-Iacobi este 1,121 V.

31. Dacă se introduce o plăcuță dintr-un metal Me în soluție de $Cu(NO_3)_2$, care este condiția necesară și suficientă ca masa plăcuței să scadă? La o scădere minimă, care este simbolul metalului Me?

R: $M_{Me} > M_{Cu}$; Zn.

32. Un cui de fier se introduce într-o soluție de CuSO_4 . După un timp, se scoate cuiul și după cântărire se constată o creștere a masei acestuia (față de masa inițială) cu 85 mg. Cît metal s-a depus pe cui?

R: 0,68 g.

33. O plăcuță de cupru cu masa de 30 g se introduce în 300 g soluție HNO_3 55%. După scoaterea plăcuței, masa soluției crește cu 1,837%. Să se determine masa la care a ajuns plăcuța și compoziția procentuală a soluției finale.

R: 21,984 g; 47,12% HNO_3 ; 7,708% $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 45,172% H_2O .

34. La analiza a Vg amestec de CaCl_2 și LiBr se folosesc 10 V ml soluție AgNO_3 2,5n. După filtrarea celor $(2V+7,5)$ g precipitat, în soluție se introduce o plăcuță de Al cu masa de $(2V+10)$ g. Cunoscînd că după un timp t masa plăcuței crește cu 39,6%, să se determine: a) valoarea numerică a lui V; b) compoziția (% moli și % greut.) amestecului inițial și a filtrului; c) masa și compoziția (% moli și % greut.) plăcuței de Al după timpul t .

R: a) $V=20$; b) am. inițial: % moli: 50% CaCl_2 ; 50% LiBr ; % greut.: 55,5% CaCl_2 ; 44,5% LiBr ; filtru: % moli: 66,667% AgCl ; 33,333% AgBr ; % greut.: 60,421 AgCl ; 39,579% AgBr ; c) 69,8 g; % moli: 10,075% Ag ; 89,925% Al ; % greut.: 30,945% Ag ; 69,055% Al .

35. În exces de apă se introduc m g Na de puritate 98% rezultînd $(m-5,228)$ l gaz. Ce valoare are m ?

R: $m=10$.

36. Cîte grame de K sînt necesare pentru a concentra la 80% 175 g soluție KOH 40%. Calculați și fracțiile molare ale dizolvantului în cele două soluții.

R: 106,626 g K; 0,8235; 0,4375.

37. Prin dizolvarea într-o cantitate egală de apă a unui amestec de Me_xO_y cu 17,0213% O și Me se obține o soluție bazică de concentrație 40%. Să se afle: a) compoziția (% moli și % greut.) amestecului dizolvat; b) solubilitatea bazei și fracția molară a acesteia în soluția finală.

Rezolvare

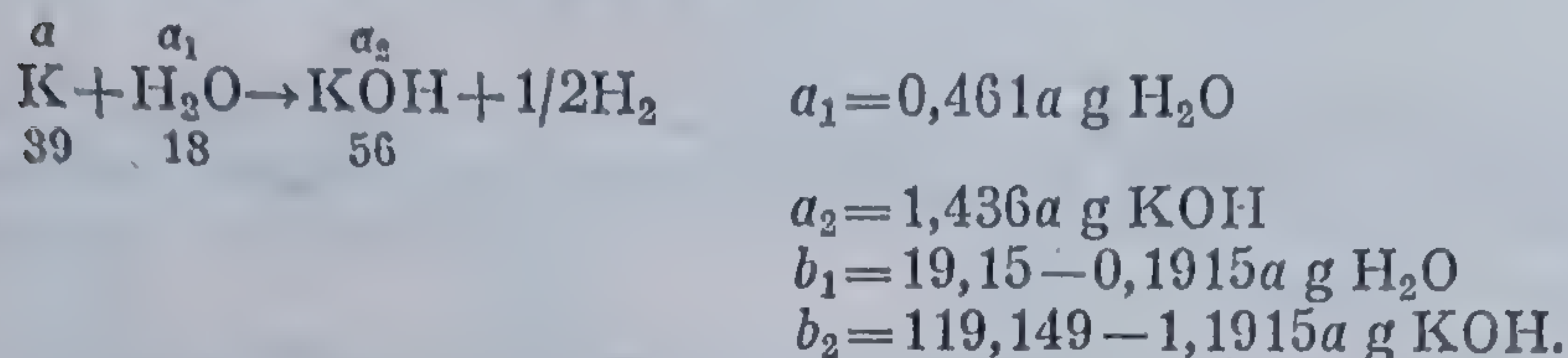
a) Formula oxidului Me_xO_y va fi: Me_2O_y

$M_{\text{Me}_2\text{O}_y} = 2m + 16y$ unde: m este masa metalului Me.

Exprimăm procentul de oxigen din oxid:

$$\frac{17,0213}{100} = \frac{16y}{2m+16y} \text{ de unde rezultă: } m=39y.$$

Singura soluție posibilă este: $y=1$, implicit $m=39$.
Metalul Me va fi K, iar oxidul Me_xO_y va fi: K_2O .
Ecuatiile reacțiilor care au avut loc sînt:



Notatie: a — cantitatea de K care se găsește în 100 g amestec dizolvat.

Masa KOH în sol. finală $= 1,436a + 119,149 - 1,1915a = 0,2445a + 119,149$ g.

Masa H_2O în soluția finală $= 200 - 0,461a - 19,15 + 0,1915a = 180,85 - 0,2695a$.

Putem exprima concentrația procentuală (40%) a soluției finale:

$$\frac{40}{100} = \frac{0,2445a + 119,149}{0,2445a + 119,149 + 180,85 - 0,2695a}$$

de unde rezultă: $a=3,3438$.

Compoziția procentuală în greutate a amestecului dizolvat este: 3,3438% K și 96,6562% K_2O .

Compoziția în procente de moli pentru același amestec va fi:

$$\begin{aligned} \% K &= \frac{3,3438/39}{3,3438/39 + 96,6562/94} \cdot 100 = 7,6966\% \\ \% K_2O &= 92,3034\%. \end{aligned}$$

b) Solubilitatea (S) bazei va fi:

60 g H_2O 40 g KOH
100 g S $S=66,667$ g KOH/100 g H_2O .

Fracția molară a KOH-ului în soluție este:

$$X_{KOH} = \frac{40/40}{40/40 + 60/18} = 0,2308.$$

38. Pentru a obține 76,34 g soluție NaOH 75%, se dizolvă total în x g apă, y g amestec solid care conține Na și NaOH în raportul 1/5. Se cere: a) exprimați $y=f(x)$ și calculați valorile numerice pentru x și y în cazurile în care raportul Na/NaOH este molar sau gravimetric; b) dacă $x=y$, determinați concentrațiile soluțiilor obținute în cazurile de la punctul a).

R: a) $y=2,2755x$; rap. molar Na/NaOH: $x=23,379$; $y=53,199$; rap. gravimetrie Na/NaOH: $x=46,112$; $y=30,434$; b) 53,933%; 56,363%.

39. Ce concentrație a avut soluția de HNO_3 în care s-a introdus o cantitate de bază (KOH), dacă după reacția totală a rezultat o soluție de azotat saturată la 30°C ?

R: 23,64%.

40. Care este concentrația procentuală a soluției rezultate în urma tratării cu sodă cristalizată (stoichiometric necesară) a unei soluții de HCl 13%?

R: 14,56%.

41. Dintr-o cantitate de bor se iau două probe. Una se tratează cu HNO_3 conc., iar cealaltă se topește cu NaOH , obținându-se cantități egale de gaz.

Calculați raportul maselor celor două probe în cazul în care cantitatea de gaz este măsurată în: a) grame; b) litri sau moli.

R: a) 1 : 46; b) 1 : 2.

42. Prin tratarea a 200 g soluție de acid monocarboxilic saturat aciclic A cu 20 g CaO se obține sarea B care după separare și încălzire se transformă în 30,714 g compus carbonilic C. Se cere: a) identificați substanțele A, B și C; b) calculați concentrația procentuală și fracția molară a acidului în soluție.

R: a) A : $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$; B : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ca}$; C : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$; b) 26,428%; $x=0,08$.

43. Hidrogenul preparat prin hidroliza cu randament de 90% a unui amestec de hidruri de Na și K se folosește la saturarea etenei la etan cu randament de 80%. Se obțin astfel 17 g etan. Știind că randamentul de captare a hidrogenului în scopul folosirii la saturare a fost 98% și că amestecul de hidruri conține 2,79% H, să se determine: a) masa și compoziția (% moli și % greut.) amestecului de hidruri; b) cantitatea de sare de sodiu trihidratată folosită la obținerea prin sinteza Kolbe a aceleiași cantități de hidrocarbură de mai sus.

R: a) 28,785; % moli: 26,307% NaH ; 73,693% KH ; % greut.: 17,641% NaH ; 82,359% KH ; b) 154,133 g.

44. Se caustifică la 90°C 560 kg soluție 17% Na_2CO_3 prin tratare cu var 90% CaO . Știind că randamentul de caustificare este 90%, să se determine: a) cantitatea de var folosită și cantitatea de soluție obținută; b) ce volum de soluție 1n NaOH s-ar putea obține cu soda caustică preparată; c) câte kg de apă trebuie evaporate la concentrarea a 760 kg soluție NaOH de la 10% la 26%.

R: a) 55,883 kg var; 615,883 kg soluție; b) 1 796,2 l; c) 467,692 kg.

45. 169 g CuO impurificat cu 18% (moli) Cu reacționează total cu x grame soluție de H_2SO_4 cu concentrația procentuală $p\%$. Rezultă

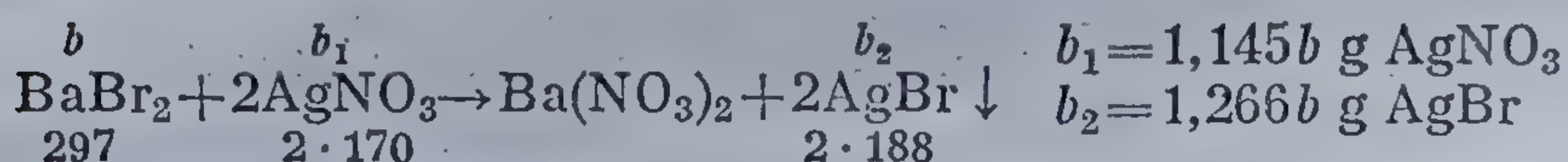
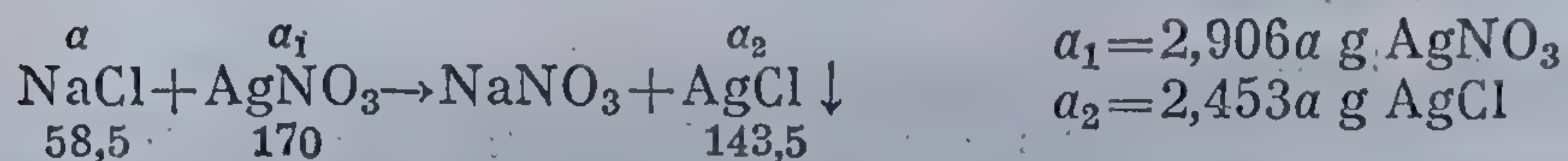
o soluție saturată de sare la 20°C. Prin răcirea acestei soluții pînă la 10°C și apoi filtrare se obțin y grame filtru și un filtrat care conține $q\%$ (moli) sare. Determinați valorile numerice atribuite literelor x , y , p și q .

R: $x=1\,878,61$; $y=389,27$; $p=13,17$; $q=1,985$.

46. În $x\text{ cm}^3$ soluție 0,1 n AgNO_3 se adaugă un amestec de NaCl , BaBr_2 și KI , reacția fiind totală. Soluția rezultată se filtrează. După uscare filtrul cîntărește y g. În urma tratării cu brom, masa filtrului devine z g. Calculați compoziția amestecului solid în procente gravimetrice și explicați de ce nu se poate rezolva problema în cazul în care filtrul s-ar trata cu clor.

Rezolvare

Ecuatiile reacțiilor care au avut loc sînt:



Notatii: a — masa de NaCl din amestecul solid

b — masa de BaBr_2 „ „ „

c — masa de KI „ „ „

Cantitatea de AgNO_3 pur conținută în $x\text{ cm}^3$ soluție 0,1 n AgNO_3 va fi:

1 000 cm^3 soluție 0,1 · 170 g AgNO_3

$x\text{ cm}^3$ d_1

$$d_1 = 0,017x \text{ g AgNO}_3 \text{ pur}$$

Formăm următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} 2,906a + 1,145b + 1,024c = 0,017x & (1) \\ 2,453a + 1,266b + 1,416c = y & (2) \\ 2,453a + 1,266b + 1,133c = z & (3) \end{cases}$$

De aici se pot exprima a , b și c în funcție de datele problemei (x , y , z):

$$a = 0,025x - 1,317z$$

$$b = 6,502z - 3,16y - 0,0485x$$

$$c = 3,534y - 3,534z$$

$$a + b + c = 0,374y - 1,651z - 0,0235x.$$

Compoziția amestecului va fi deci:

$$\% \text{ NaCl} = \frac{a}{a+b+c} \cdot 100$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{0,025x - 1,317z}{0,374y - 1,651z - 0,0235x} \cdot 100$$

$$\% \text{ BaBr}_2 = \frac{6,502z - 3,16y - 0,0485x}{0,374y - 1,651z - 0,0235x} \cdot 100$$

$$\% \text{ KI} = \frac{3,534y - 3,534z}{0,374y - 1,651z - 0,0235x} \cdot 100$$

În ipoteza tratării filtrului cu clor din relațiile (2) și (3) rezultă doar o singură relație care conține două necunoscute. Deci, în acest caz mai este necesară o a treia relație care poate fi introdusă prin specificarea unei noi date în problemă.

47. Din reacția unei soluții acide cu o bază anhidră rezultă 250 g soluție de sare saturată la 60°C. Știind că baza este un precipitat albastru iar acidul un acid mineral tare, masele lor moleculare fiind egale, se cere: a) identificați acidul, baza și sarea; b) care au fost masele de soluție acidă și de bază anhidră care au intrat în reacție și care a fost concentrația procentuală și procentuală molară a soluției acide; c) soluția de sare se răcește la 20°C și apoi se filtrează. Filtrul conține 5% soluție saturată de sare. Determinați masele filtrului și filtratului și concentrația procentuală a filtratului. Care este masa cristalelor depuse prin răcire? Cu cât (%) variază la uscarea masa filtrului dacă în final se obține sare anhidră?

R: a) H_2SO_4 ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; CuSO_4 ; b) 222,769 g soluție; 43,042 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 19,321%; 4,213%; c) 60,96 g filtru; 189,04 g filtrat; 17,287%; 57,912 g cristale; 38,336%.

48. M g amestec de sare A și sare B se tratează cu o soluție alcalină de bază C rezultând a g precipitat. Sarea A este un sulfat care conține: $2a\%$ metal X, $a\%$ element A_1 și $b\%$ element A_2 iar sarea B con-

ține: $1,7231a\%$ metal Y și $1,6385b\%$ Cl. Aceleași cantități de săruri ca cele din amestec folosesc pentru precipitare cantități egale de soluție alcalină. Cunoscând că baza C și sarea A conțin procente egale de element A_2 și că metalele tranzitionale X și Y aparțin perioadei a 4-a din sistemul lui Mendeleev, să se afle:

- necunoscutele notate prin literele: $a, b, A_1, A_2, B, C, M, X$ și Y ;
- numărul de moli și compoziția ($\%$ moli și $\%$ greut.) precipitatului și amestecului inițial de săruri.

Notă: sărurile A și B conținute în amestec sînt anhidre.

Rezolvare

a) Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 1,7231a + 1,6385b = 100 \\ 2a + a + b = 100 \end{cases}$$

care are ca soluție: $a=20$ și $b=40$.

Sarea A are formula: $X_2(SO_4)_x$ iar $M_A = 2m + 96x$.

Exprimînd procentul de metal în sarea A, și discutînd în funcție de valență (x), obținem masa atomică (m) a metalului X:

$$\frac{40}{100} = \frac{2m}{2m + 96x} \text{ de unde: } m = 32x \text{ pt. } x=2; m=64; X=\text{Cu.}$$

Sarea A va avea formula CuSO_4 , iar $A_1=\text{S}$ și $A_2=\text{O}$.

Analog se lucrează și pentru determinarea formulei moleculare a sării B. Aceasta are formula FeCl_3 .

Baza C are formula: $\text{Me}(\text{OH})_z$ iar $M_c = m + 17z$. Prin exprimarea procentului de oxigen se obține masa atomică a metalului Me și implicit formula bazei C.

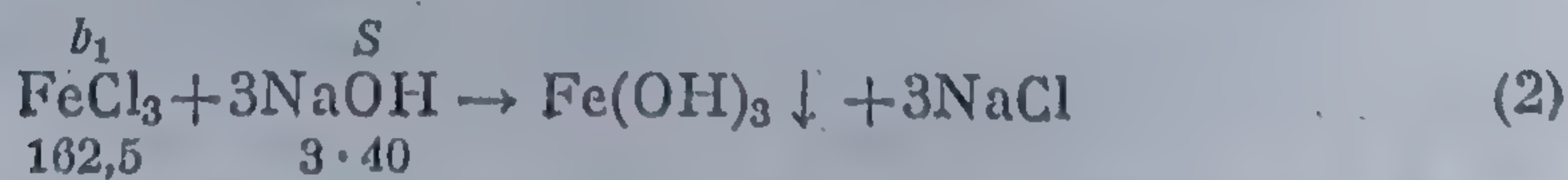
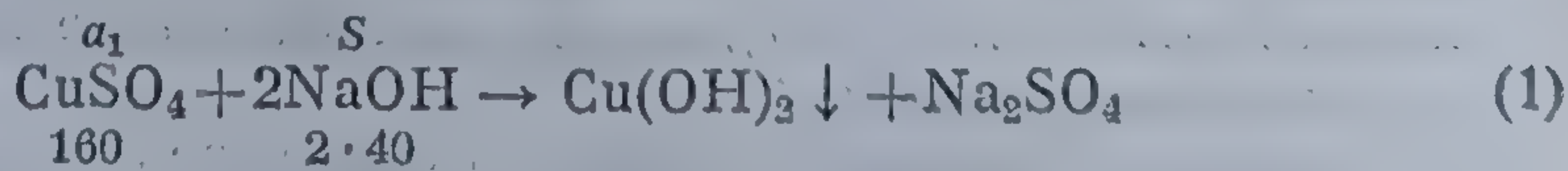
$$\frac{40}{100} = \frac{16z}{m + 17z} \text{ de unde: } m = 23z$$

pt. $z=1; m=23; \text{Me}=\text{Na}$

Formula bazei C este NaOH .

Valoarea lui M este calculată la punctul b) și este 24,369.

b) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



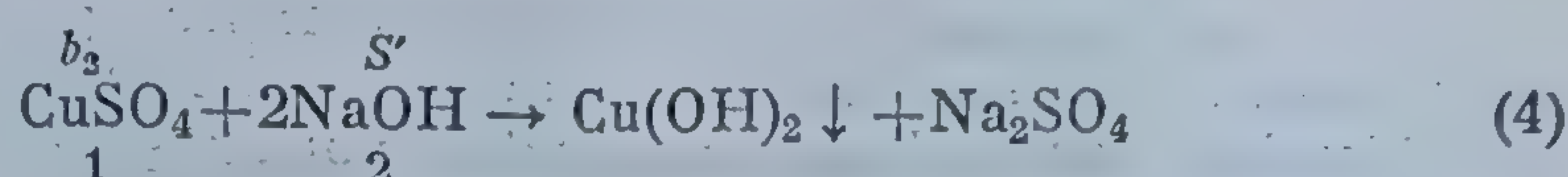
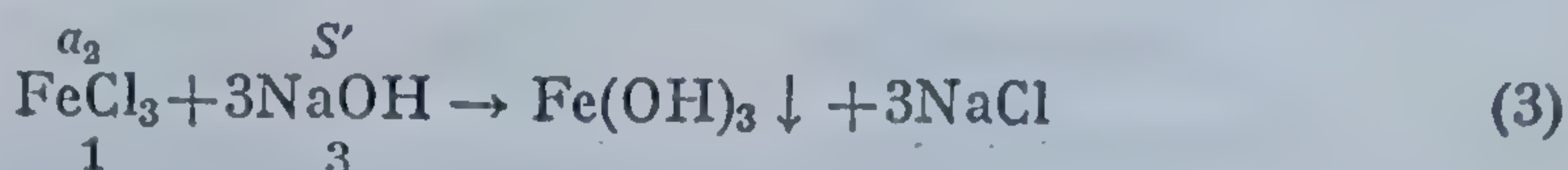
S — cantitatea (g) de NaOH pur conținută în soluția cu care se tratează fiecare din cele două săruri.

Din reacțiile (1) și (2) obținem: $a_1 = 2S$ g CuSO_4
 $b_1 = 1,354S$ g FeCl_3

Masa amestecului de $\text{CuSO}_4 + \text{FeCl}_3 = 2S + 1,354S = 3,354S$.

Compoziția (% greut.) acestui amestec (inițial) va fi: 40,369% FeCl_3 și 59,631% CuSO_4 .

S' — cantitatea (moli) de NaOH pur conținută în soluția cu care se tratează fiecare din cele două săruri.



Din reacțiile (3) și (4) rezultă: $a_2 = \frac{S'}{3}$ moli FeCl_3

$$b_2 = \frac{S'}{2} \text{ moli } \text{CuSO}_4$$

Nr. moli amestec de $\text{FeCl}_3 + \text{CuSO}_4 = \frac{S'}{3} + \frac{S'}{2} = \frac{5S'}{6}$ moli.

Compoziția (% moli) acestui amestec (inițial) va fi:

40% FeCl_3 și 60% CuSO_4 .

Pentru precipitat, compozițiile se calculează analog și rezultă următoarele valori:

% moli: 40% Fe(OH)_3 și 60% Cu(OH)_2 și

% greut: 42,126% Fe(OH)_3 și 57,874% Cu(OH)_2 .

În 20 g precipitat se găsesc:

$$\frac{42,126}{100} \cdot 20 = 8,4252 \text{ g } \text{Fe(OH)}_3 \text{ respectiv: } 0,07874 \text{ moli } \text{Fe(OH)}_3$$

$$11,5748 \text{ g } \text{Cu(OH)}_2 \text{ respectiv: } 0,1181 \text{ moli } \text{Cu(OH)}_2$$

Nr. total de moli de precipitat = $0,07874 + 0,1181 = 0,19684$ moli.

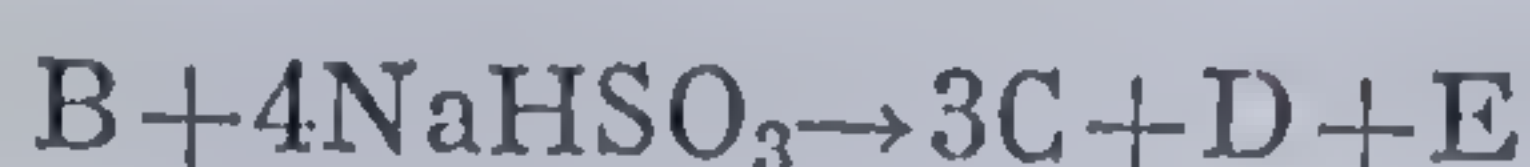
Nr. moli amestec inițial va fi egal cu cel de precipitat.

Masa amestecului inițial M se calculează astfel:

$$M = 0,07874 \cdot 162,5 + 0,1181 \cdot 98 = 24,369 \text{ g.}$$

49. Într-o eprubetă în care se află o soluție concentrată de bisulfid de sodiu se adaugă câteva cristale de clorat de potasiu. La început nu se observă nici un fel de reacție. După un timp, însă, apar bule de gaz A

pînă cînd aciditatea soluției crește mult, din cauza formării acidului B liber. Etapa finală a reacției va fi:



Știind că D este un acid slab, E fiind bineînțeles o sare, să se determine formulele substanțelor A—E și să se indice tipul reacției descrise mai sus.

R: $A = \text{SO}_2$; $B = \text{HClO}_3$; $C = \text{NaHSO}_4$; $D = \text{H}_2\text{SO}_3$; $E = \text{NaCl}$

reacție de autocataliză.

50. Prețul oxidanților este destul de ridicat pe piața mondială și de aceea se impune folosirea lor rațională. De exemplu: o substanță se oxidează cu soluție de permanganat de potasiu și indiferent de mediu reacția se petrece identic (ne interesează OXIGENUL eliberat). Se pune desigur întrebarea: în ce mediu trebuie să se desfășoare oxidarea: a) acid (H_2SO_4); b) neutru (H_2O); c) bazic (KOH). Răspundeți la întrebare găsind justificarea soluției propuse.

R: a).

51. În M g soluție 3M% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ în apă, se adaugă 0,1M g aliaj echimasic Ca-Al, apoi se barbotează un curent de SO_2 filtrîndu-se suspensia obținută. Cunoscînd că M este un număr întreg, multiplu de 5 și cu o valoare mai mare de 20 și că puritatea aliajului este 3(M+5)%, aflați care este intervalul de variație a lui M , valoarea lui nominală și concentrația finală a soluției obținute după filtrare.

R: $M \in (0, 28,333)$; $M = 25$; 77,799%.

52. Prin tratarea unui aliaj binar cu o soluție de hidracid HX se degajă hidrogen (reacționînd ambele metale). Arătați care sînt metalele componente ale aliajului în cazul cînd raportul volumelor de gaz degajate este egal cu raportul cantităților de metale reacționate.

R: Na, Ga.

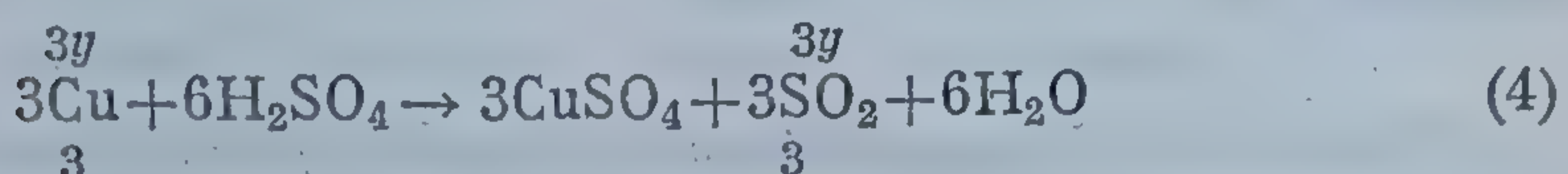
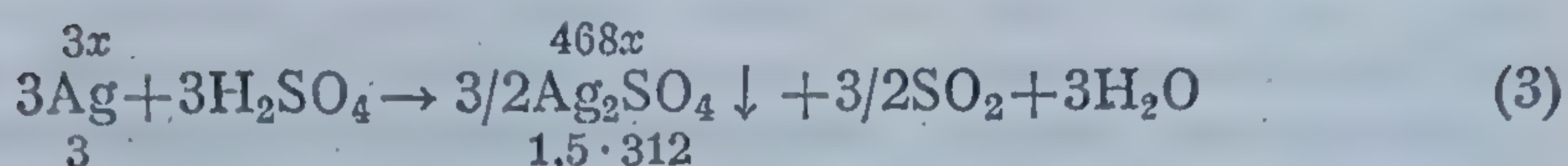
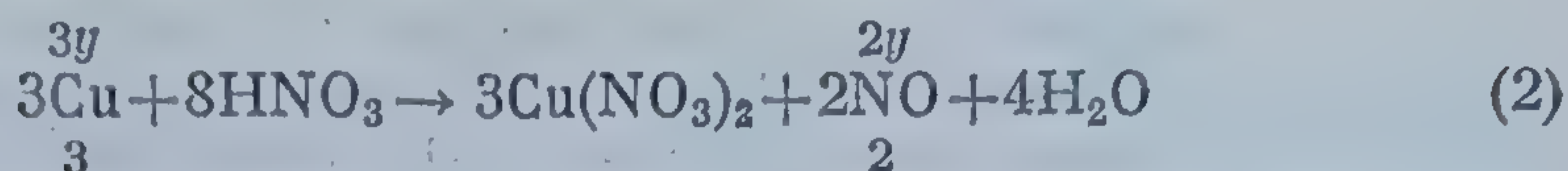
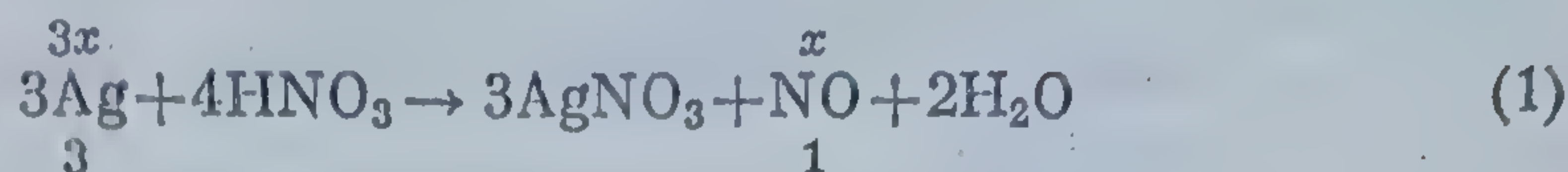
53. Prin tratarea magneziului impur (cu 2% calciu) cu soluție de HCl 10% și apoi evaporare se obține o clorură de magneziu cristalizată. Știind că ambele cloruri sînt hexahidrați, să se determine care este puritatea clorurii de magneziu obținute și consumul specific (pe kg de magneziu impur) de soluție acidă.

R: 98,696%; 30,173 kg H_2SO_4 10%/kg magneziu impur.

54. Diferența între volumele gazelor obținute din reacția simultană cu acid sulfuric și azotic a două probe de aliaj Ag-Cu de mase egale cu 163,6 g, este 16,053 l. Cunoscînd că precipitatul obținut are puritatea 93,6%, să se afle compoziția procentuală masică și puritatea celor două probe.

Rezolvare

Ecuatiile reactiilor care au avut loc sînt:



Notatii: $3x$ — greutatea Ag din aliajul Ag-Cu

$3y$ — greutatea Cu din aliajul Ag-Cu

a — greutatea impurităților din aliaj.

Ținînd cont de ecuațiile (1)–(4) și de datele problemei formăm sistemul:

$$\begin{cases} (1,5x + 3y - x - 2y) + 22,4 = 16,053 \\ 3x \cdot 108 + 3y \cdot 64 + a = 163,6 \\ \frac{93,6}{100} = \frac{468x}{468x + a} \end{cases}$$

Acest sistem are soluția: $x = 0,1$

$$y = 0,6$$

$$a = 3,2$$

Aliajul conține deci: $3x \cdot 108 = 3 \cdot 0,1 \cdot 108 = 32,4$ g Ag

$$3y \cdot 64 = 3 \cdot 0,6 \cdot 64 = 128 \text{ g Cu}$$

Masa aliajului pur = $32,4 + 128 = 160,4$ g.

Puritatea probelor $p\%$ va fi:

$$p\% = \frac{160,4}{163,6} \cdot 100 = 98,044\%$$

Compoziția procentuală în greutate a acestui aliaj va fi următoarea: 19,804% Ag; 78,24% Cu; 1,956% imp.

55. 23 g amestec de fier (de 76,923% puritate) și sulf este încălzit și apoi tratat cu o soluție de HCl degajîndu-se 4 l gaz. După filtrarea

soluției rezultate, pe filtru rămân 10,143 g reziduu. Se cere: a) care este compoziția amestecului și raportul molar și masic Fe/S din acesta; b) randamentul reacției de formare a sulfurii.

R: a) 56,522% fier; 43,478% S; $g\text{ Fe}/g\text{ S}=1/1$; moli Fe/moli S = $=1/1,75$; b) $\eta=50\%$.

56. O plăcuță de metal de puritate 90% se taie în două părți egale care se supun următoarelor reacții: o parte reacționează cu H_2SO_4 rezultând 2,963 g gaz cu $\rho > 2\text{ g/l}$ și 14,4 g precipitat, iar cealaltă parte reacționează cu HNO_3 rezultând o soluție care consumă pentru electroliză 9 928 C la un randament de curent 90%. Determinați masa plăcuței și materialul din care era realizată, scriind și ecuațiile reacțiilor care au avut loc.

R: 22,224 g Ag.

57. Raportul masic al metalelor M_1^{I} și M_2^{II} conținute într-un aliaj binar este 1,95/l. Se tratează M_2^{II} cu o soluție de HBr. La compusul X obținut se adaugă M_1^{I} , obținându-se astfel după reacție 2,78 g amestec final ce conține 0,01 moli reziduu metalic. Cunoscând că masele de metale supuse reacțiilor sînt egale cu cele din aliaj și considerînd că reacțiile s-au desfășurat cu $\eta=100\%$, se cere:

a) identificați compușii notați prin litere (M_1^{I} , M_2^{II} și X) și scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc; b) determinați masa și compoziția (% moli și % greut.) aliajului binar.

R: a) $\text{M}_1^{\text{I}}=\text{K}$; $\text{M}_2^{\text{II}}=\text{Ca}$; $\text{X}=\text{CaBr}_2$; b) 1,18 g; % moli: 66,667% K; 33,333% Ca; % greut.: 66,102% K; 33,898% Ca.

58. Pentru determinarea în laborator a titlului unui aliaj se procedează astfel: se picură peste aliaj cu ajutorul unei biurete HNO_3 conc. pînă cînd degajarea de gaz încetează. Se adaugă cîteva picături de metilorange — virajul indicatorului fiind evident — apoi se barbotează HCl obținut într-un aparat Kipp pînă cînd metiloranjul revine la culoarea inițială. Considerînd că reacțiile descrise au fost totale și s-au desfășurat cu randamente ideale, să se arate cum va calcula laborantul titlul aliajului, specificînd totodată și valoarea pe care o obține.

R: 0,646.

59. Un aliaj Al-Zn se introduce într-o soluție de NaOH 35% rezultînd 35,84 l H_2 . Știind că masa soluției inițiale crește după reacție cu 21,21% și că în soluția finală se găsește 1,155% NaOH, să se determine: a) masa aliajului și compoziția (% moli și % greut.) acestuia; b) masele soluțiilor inițială și finală.

R: a) 33,758 g; % moli: 90,427% Al; 9,573% Zn; % greut.: 79,691% Al; 20,309% Zn; b) 144,075 g; 174,633 g.

60. Se dă un aliaj de Li—K—Cu. După tratarea cu 200 g apă și apoi filtrare, se obține o soluție care conține 35% baze, pe filtru rămânând 20 g reziduu metalic. Să se determine masa și compoziția (% moli și % greut.) aliajului dacă raportul $\text{Li} : \text{Cu} = 1 : 3,5$ este: a) masic; b) molar.

R: a) 76,196 g; % moli: 28,32% Li; 57,74% K; 13,94% Cu; % greut.: 7,5% Li; 66,252% K; 26,248% Cu; b) 82,8466 g; % moli: 4,481% Li; 79,835% K; 15,683% Cu; % greut.: 0,97% Li; 74,89% K; 24,14% Cu.

61. Prin hidroliza a 16 g amestec impur de oxid, carbură și hidrură de magneziu se obțin 24,2 g precipitat și 6,72 l gaz. La trecerea gazului peste un catalizator special rezultă o singură substanță. Determinați compoziția și puritatea amestecului supus hidrolizei.

R: 16,25% MgH_2 ; 52,5% Mg_2C_3 ; 25% MgO ; 6,25% imp.; purit. = 93,75%.

62. O probă de 15,5 g cupru tehnic de puritate $x\%$ se tratează cu 100 cm^3 soluție HNO_3 y normal. Gazul X degajat mărește presiunea cu 20% prin introducerea într-o incintă închisă care în final conține numai gazele Y și Z. Prin barbotarea acestor gaze în 10,8733 ml soluție NaOH 40% de titru 0,5748 g/ cm^3 , cu consumarea integrală a lui Y, se obțin z g amestec de săruri. Determinați x , y , z și scrieți formulele substanțelor X, Y și Z.

R: $x=96,774$; $y=6,25$; $z=12,03$; $\text{X}=\text{NO}$; $\text{Y}=\text{NO}_2$; $\text{Z}=\text{N}_2$.

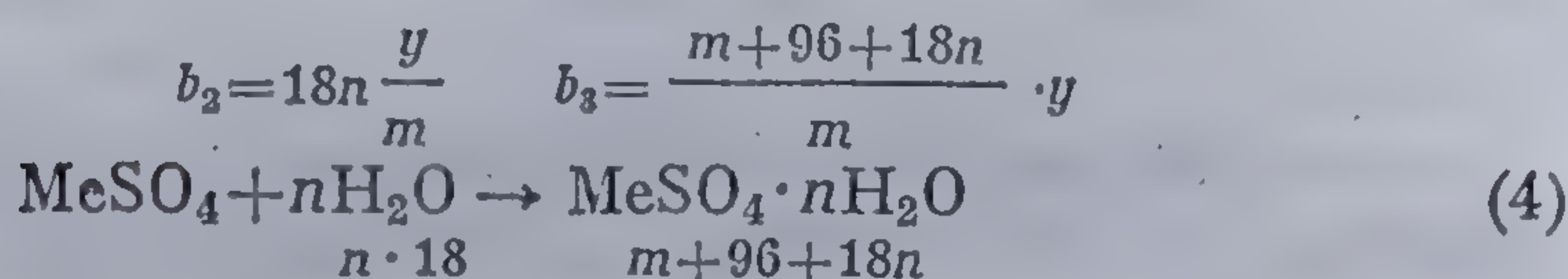
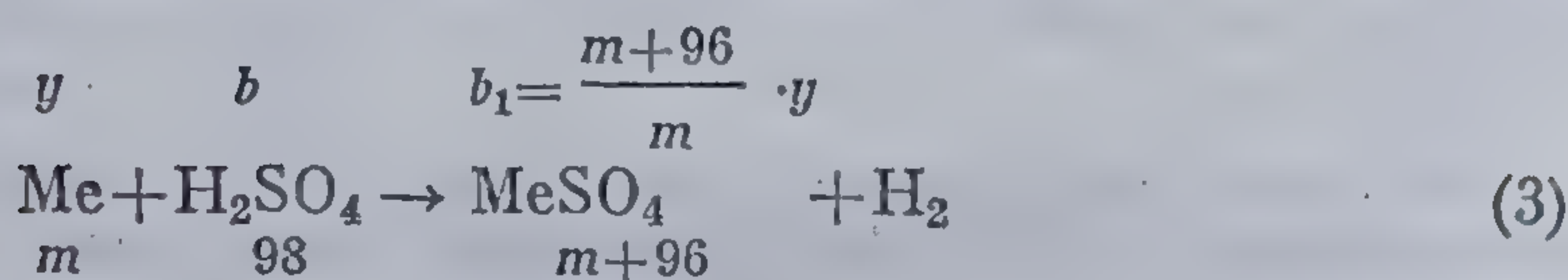
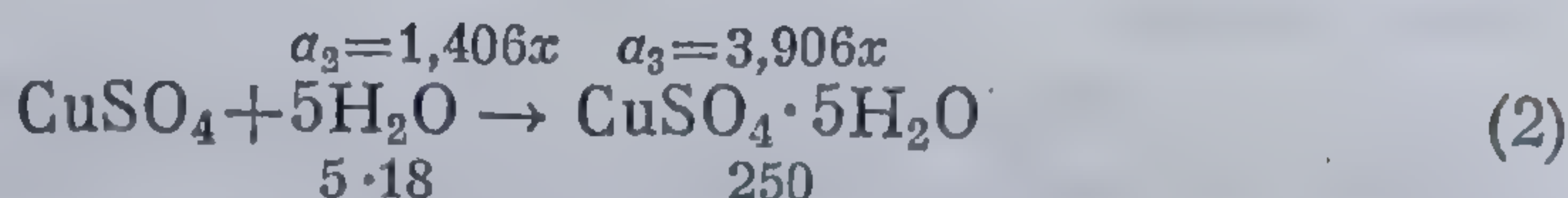
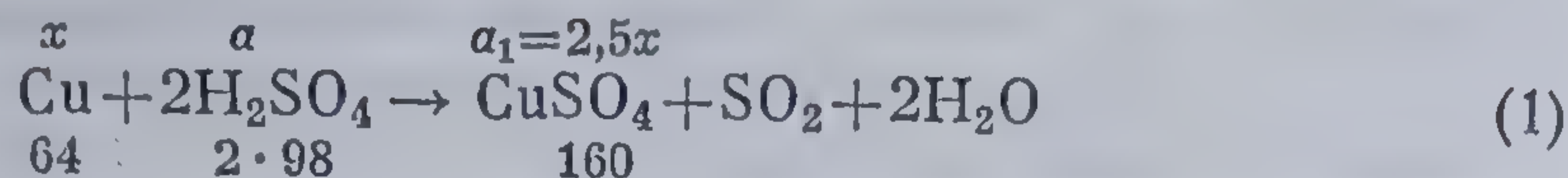
63. O probă de cupru impur reacționează integral la introducerea în 58,96 g soluție H_2SO_4 70%, nici una din substanțe nefiind în exces. După diluare și răcire se izolează 60,121 g cristalohidrați în care la un mol de apă corespund 29,694 g sare anhidră. Cunoscând că metalul divalent cu care este impurificată proba de cupru se află înaintea hidrogenului în seria activității metalelor a lui Beketov-Volta, se cere:

a) identificați metalul divalent și calculați masa și puritatea probei de cupru; b) fracțiile molare și masice ale cristalohidraților cît și ale substanțelor anhidre din amestecul izolat la răcire; c) volumul (la 2 atm și 496°C) și compoziția în procente de masă și de volum a gazului degajat în urma reacției.

Rezolvare

a) Notății: x — masa Cu din probă
 y — masa Me (metalul necunoscut) din probă
 m — masa atomică a Me din probă
 n — numărul de moli de apă de cristalizare în formula MeSO_4 cristalohidrat ($\text{MeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Ecuatiile reactiilor care au avut loc sînt:



Din reacțiile (1) și (2) rezultă:

$$a = 3,0625x \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ pur}$$

$$b = 98 \frac{y}{m} \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ pur}$$

Masa H_2SO_4 pur în soluția 70% = $58,96 \cdot 0,7 = 41,272 \text{ g}$

Putem scrie egalitatea:

$$3,0625x + 98 \frac{y}{m} = 41,272. \quad (1)$$

Folosind reacțiile (1)–(4) cît și datele problemei putem scrie următoarele:

18 g apă (1 mol apă) 29,694 g sare anhidră

$\left(1,406x + 18n \frac{y}{m}\right)$ g apă $\left(2,5x + \frac{m+96}{m} \cdot y\right)$ g

După simplificare, acest raport ne conduce la ecuația (2):

$$\frac{x}{y} = \frac{29,7n - m - 96}{0,18m} \quad (2)$$

Exprimînd masa amestecului de cristalohidrați, vom obține relația (3):

$$3,906x + \frac{m+96+18n}{m} \cdot y = 60,121. \quad (3)$$

Din relațiile (1) și (3) obținem o relație în m și n pentru calculul lui y :

$$y = \frac{1,915}{0,256 - \frac{7,422}{m} + 4,608 \frac{n}{m}} \quad (4)$$

Înlocuind în relația (2) pe x din relația (1) și pe y din relația (4) se obține o expresie de forma:

$$m + 61,0525 = 18,022n \quad (5)$$

În urma discuției după n a expresiei (5) vom ajunge să identificăm metalul Me.

Discuție:

$$\text{Pt: } \left. \begin{array}{l} n=1 \\ n=2 \\ n=3 \end{array} \right\} m < 0$$

$$n=4 \quad m=11,036$$

$$n=5 \quad m=29,058$$

$$n=6 \quad m=47,08$$

$$n=7 \quad m=65,101 \quad \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \text{ este soluția unică a problemei}$$

$$n=8 \quad m=83,124$$

$$n=9 \quad m=101,146$$

$$n=10 \quad m=119,168 \quad \text{Corespunde Sn. Dar SnSO}_4 \text{ nu s-a izolat decât la } -20^\circ\text{C condiție care nu s-a specificat în problemă.}$$

$$n=11 \quad m=137,189 \quad \text{Corespunde Ba. Dar BaSO}_4 \text{ este un precipitat și nu un cristalohidrat.}$$

$$n=12 \quad m=155,212$$

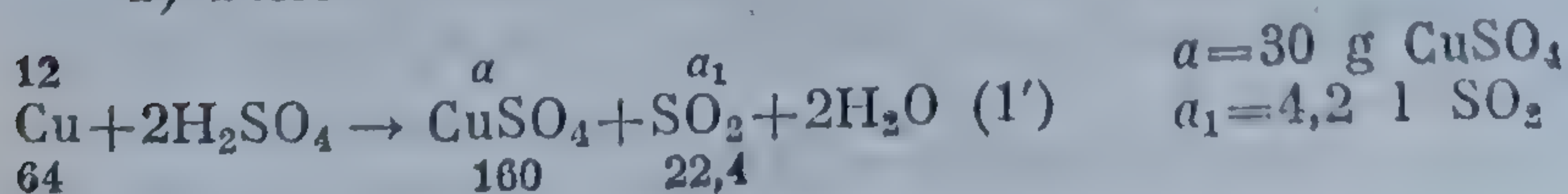
$$n > 12 \quad m \text{ ia valori nesemnificative.}$$

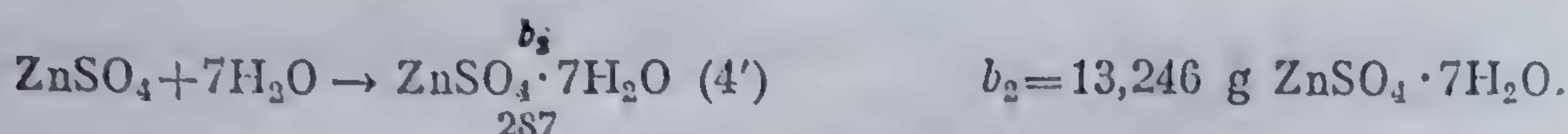
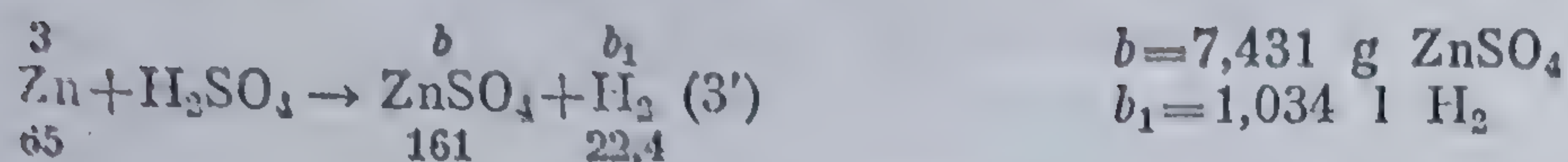
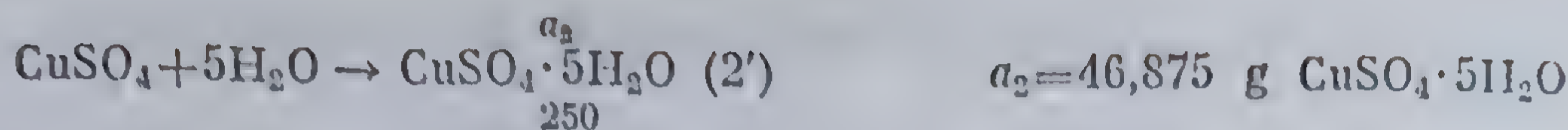
Putem conchide deci: $\text{Me} = \text{Zn}$; $m = 65$; $n = 7$; $x = 12$; $y = 3$.

Masa probei de Cu este: $12 + 3 = 15$ g, iar puritatea $p\%$ va fi:

$$p\% = \frac{12}{15} \cdot 100 = 80\%.$$

b) Scriem încă o dată reacțiile care au avut loc:





Masa amestecului de cristalohidrați este: $46,875 + 13,246 = 60,121 \text{ g}$
 Frațiile masice ale cristalohidraților în amestec sînt:

$$X_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,78$$

$$X_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,22$$

Frațiile masice ale substanțelor anhidre în amestecul de cristalohidrați sînt:

$$X'_{\text{CuSO}_4} = \frac{30}{60,121} = 0,499$$

$$X'_{\text{ZnSO}_4} = 0,1236.$$

Numărul de moli de cristalohidrați din amestec este:

$$0,1875 + 0,0462 = 0,2337 \text{ moli}$$

$$f_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,8024$$

$$f_{\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 0,1975$$

Numărul de moli de substanțe anhidre (CuSO_4 și ZnSO_4) și apă de cristalizare în amestec va fi:

$$0,1875 \text{ moli CuSO}_4 + 0,0462 \text{ moli ZnSO}_4 + 5 \cdot 0,1875 \text{ moli H}_2\text{O} + \\ + 0,0462 \cdot 7 = 1,4946 \text{ moli.}$$

$$f'_{\text{CuSO}_4} = \frac{0,1875}{1,4946} = 0,1255$$

$$f'_{\text{ZnSO}_4} = 0,8745$$

c) Din ecuațiile (1) și (3) aflăm volumul în condiții normale de temperatură și presiune V_0 de gaz degajat în urma reacțiilor chimice care au avut loc:

$$V_0 = 4,2 + 1,034 = 5,234 \text{ l.}$$

Pentru calculul volumului cerut de problemă aplicăm ecuația generală a gazelor: $pV=nRT$.

Vom avea: $2V = \frac{5,234}{22,4} \cdot 0,082 \cdot 769$ de unde: $V=7,367$ l.

Compoziția procentuală în volume (sau moli) a gazului degajat este următoarea:

$$\% \text{ SO}_2 = \frac{4,2}{5,234} \cdot 100 = 80,245 \%$$

$$\% \text{ H}_2 = 19,755 \%$$

Compoziția în procente de greutate va fi: 99,237% SO_2 și 0,763% H_2 .

64. 150 kg apă dură este dedurizată la trecerea printr-o coloană încărcată cu 10 kg cationit de forma RH. Dacă capacitatea de schimb a cationitului este 10m vali/g cationit, calculați duritatea aproximativă a apei trecute prin coloană și scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc la dedurizare.

R: 1,8667°.

65. Acidul aminosulfonic B de formulă $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}^-$ cristalizează în mediu apos cu două molecule de apă. El rezultă în urma sulfonării compusului A cu acid sulfuric în exces la 180°C. Dihidratul lui B, adică compusul C, după expunere la aer se transformă în D. În mediu acid B se transformă în E, iar în mediu bazic în F. Identificați compușii notați cu literele A—F și arătați sub ce formă poate fi acetilat cu anhidridă acetică compusul B.

R: A: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; B: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$; C: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

D: $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} \cdot \text{H}_2\text{O}$; E: $\text{H}_2\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$; F: $\text{O}_3\text{S}^--\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$.

66. Pentru anhidrizarea a 500 g benzen cu 5% H_2O , recuperat prin antrenare cu vaporii, se folosește un sulfat de cupru anhidru obținut prin calcinarea pentahidratului, sulfat ce conține: 14% CuO și 2% $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se cere: a) de ce în urma calcinării se obțin tocmai aceste substanțe? b) calculați cantitatea de pentahidrat folosit pentru anhidrizare; c) cum se poate separa și regenera pentru o nouă anhidrizare sarea din amestecul final?

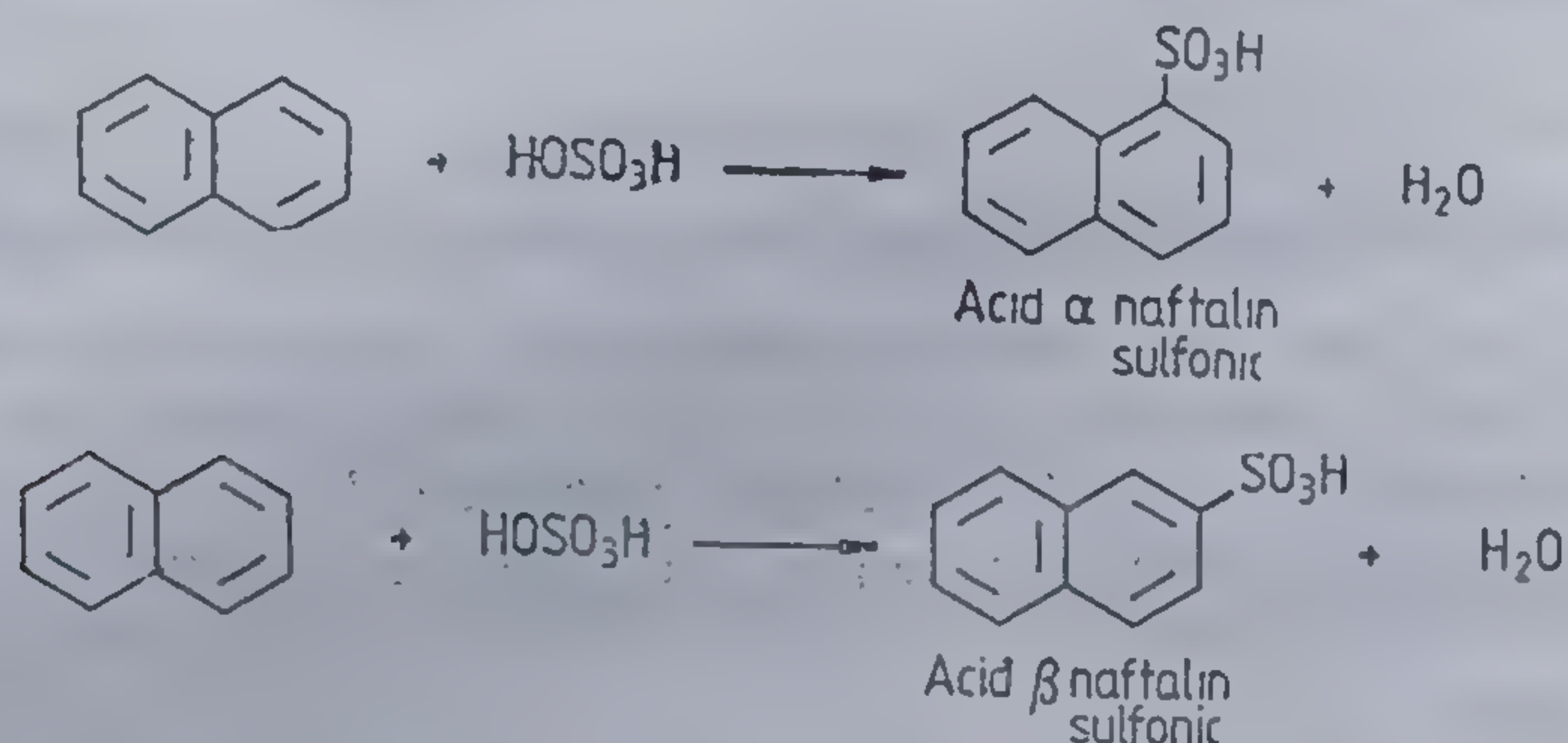
R: b) 92,497 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

67. Se sulfonează naftalina de puritate 90% cu H_2SO_4 92% la 40°C, obținându-se o masă de reacție care conține în procente de greutate: 88% acid α -naftalinsulfonic, 7% acid β -naftalinsulfonic, 2% H_2SO_4 restul apă și impurități. Din aceasta se separă un amestec impur de acizi mononaftalinsulfonici. Se cere: a) să se scrie ecuațiile reacțiilor care au avut loc, denumind produșii de reacție; b) care sînt pro-

centele de apă și respectiv impurități conținute în masa de reacție; c) care este puritatea amestecului (impur) de acizi sulfonici; d) care a fost raportul reactanților și excesul de H_2SO_4 în procente; e) care a fost cantitatea de naftalină și acid necesare pentru prepararea a 100 kg masă de reacție.

Rezolvare

a), e) Ecuatiile reacțiilor care au loc la sulfonare sînt:



Notatie: x — cantitatea (kg) de naftalină introdusă în reacție pentru prepararea a 100 g masă de reacție.

Cele x kg naftalină conțin: $0,9x$ kg naftalină pură (care reacționează)

$0,1x$ kg impurități.

Cantitatea de H_2SO_4 pur care reacționează este:

$$\frac{0,9x \cdot 98}{128} = 0,689x \text{ kg}$$

Cantitatea de acizi naftalinsulfonici obținuți va fi:

$$\frac{0,9x \cdot 208}{128} = 1,4625x \text{ kg}$$

Cantitatea de apă de reacție obținută:

$$\frac{18 \cdot 0,9x}{128} = 0,1266x \text{ kg}$$

Conform legii conservării masei putem scrie egalitatea:

$$100 = x + (2 + 0,689x) \cdot \frac{100}{92}$$

din care rezultă: $x = 55,9325$ kg naftalină

$$100 - 55,9325 = 44,0675 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ soluție}$$

b) Cantitatea de apă din masa de reacție va fi:

$$(2 + 0,689x) \frac{8}{92} \text{ kg apă conținută de soluția de acid}$$

$$0,1266x \text{ kg apă de reacție.}$$

$$\text{Total kg apă} = 0,174 + 0,1866x = 10,611 \text{ kg apă}$$

$$\text{Masa de reacție conține deci: } 10,611\% \text{ H}_2\text{O}$$

$$\% \text{ imp. în masa de reacție} = 0,1x = 0,1 \cdot 55,9325 = 5,593\%.$$

$$\text{Masa de reacție conține deci } \sim 5,6\% \text{ impurități.}$$

c) Purity amestecului de acizi naftalinsulfonici va fi:

$$p\% = \frac{1,4625x}{1,4625x + 0,1x} \cdot 100 = 93,6\%.$$

$$\text{d) } \frac{\text{kg naftalină}}{\text{kg H}_2\text{SO}_4 \text{ sol}} = \frac{55,9325}{44,0675} = 1,269 : 1$$

$$\text{kg H}_2\text{SO}_4 \text{ (pur) folosit în reacție} = 2 + 0,689x = 40,5375 \text{ kg.}$$

Excesul de acid pur (ex. %) implicit și de soluție acidă va fi:

$$\text{ex. \%} = \frac{2}{40,5375 - 2} \cdot 100 = 5,19\%.$$

68. În urma topirii reducătoare a concentratelor de staniu rezultă un staniu brut (care conține și alte metale) și o zgură bogată în staniu. Recuperarea staniului din zgură se face prin metoda reducerii, rezultând în final un amestec de staniu și silicat cu 25% Sn. Indicați: a) puritatea zgurii; b) dacă aceeași zgură se supune prelucrării prin metoda precipitării, să se calculeze conținutul procentual în staniu al amestecului obținut după prelucrare. Scrieți ecuațiile reacțiilor care intervin în cele două metode de recuperare.

R: a) 44,725%; b) 24,187% Sn.

69. În „Combinatul Chimic de la Craiova” se prepară nitrofosfați — îngrășăminte complexe de tipul NPK — prin procedeul nitric care folosește ca materie primă fluoroapatita de Kola (cu un conținut de 35% P_2O_5). O variantă a acestui procedeu are la bază următoarele etape:

— descompunerea fluoroapatitei de Kola cu soluție de HNO_3 50% la 45–50°C timp de 1,5–2 ore;

— răcirea soluției în scopul separării parțiale a azotatului de calciu și totale a impurităților;

— concentrarea soluției rămase în evaporatoare sub vid și neutralizarea cu amoniac (amonizarea);

— obținerea cristalelor anhidre de îngrășămint și amestecarea acestora cu clorură de potasiu.

Nitrofosfatul astfel obținut conține: 16% P_2O_5 , 16% K_2O și $x\%$ N. Știind că randamentele transformărilor sînt ideale, se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor după care se desfășoară procedeul nitric; b) valoarea lui x și compoziția (% greut. și % moli) îngrășămintului complex de tip NPK obținut; c) cît % (greut.) din azotatul de calciu se separă în urma răcirii și care este puritatea hexahidratului separat; d) cantitatea de KCl folosită la prepararea nitrofosfatului obținut din 683,3 kg fluoroapatită de Kola.

Notă: impuritățile conținute în materia primă sînt inactive din punct de vedere chimic.

Rezolvare

a) Procedeul nitric se desfășoară după următoarele reacții:



b) Notății: x_1 — nr. moli $Ca(NO_3)_2$ conținuți în nitrofosfat
 y — nr. moli KCl „ „

Nitrofosfatul obținut conține:

Substanța	Nr. moli	Nr. grame	P_2O_5 (g)	N (g)	K_2O (g)
$NH_4H_2PO_4$	1	115	71	14	—
NH_4NO_3	2	160	—	56	—
$CaHPO_4$	1	136	71	—	—
$Ca(NO_3)_2$	x_1	$164x_1$	—	$28x_1$	—
KCl	y	$74,5y$	—	—	$47y$
Nitrofosfat	—	$411 + 164x_1 + 74,5y$	—	—	—

Putem scrie egalitățile:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{142}{411 + 164x_1 + 74,5y} = \frac{16}{100} \\ \frac{47y}{411 + 164x_1 + 74,5y} = \frac{16}{100} \end{array} \right. \quad \text{de unde: } 411 + 164x_1 + 74,5y = 887,5$$

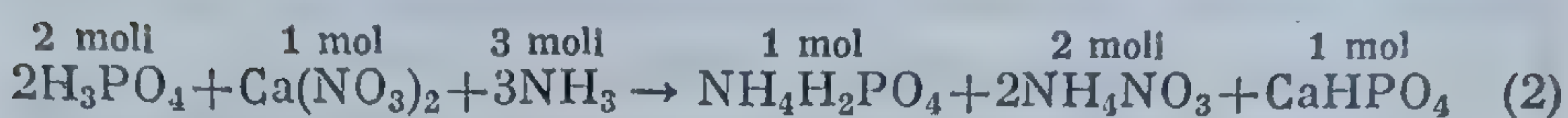
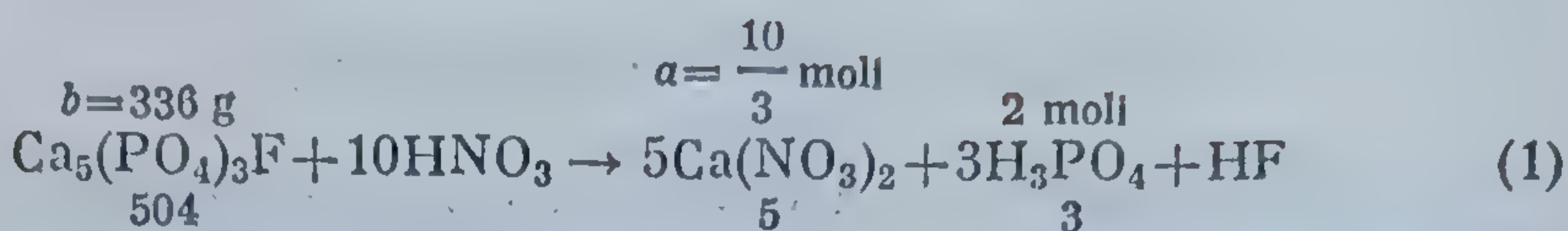
Soluția sistemului va fi: $x_1 = 1,533$; $y = 3,0213$.

Conținutul procentual de azot % N va fi:

$$\%N = \frac{14 + 56 + 28x_1}{887,5} \cdot 100 = \frac{70 + 28 \cdot 1,533}{887,5} \cdot 100 = 12,724\%$$

Deci: $x = 12,724$.

c) Ecuațiile reacțiilor sînt:



Notăție: x_2 — cantitatea (în moli) de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ separată.

Referitor la cantitatea de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ putem scrie următorul bilanț de materiale parțial:

$$1 + x_2 + 1,533 = \frac{10}{3} \text{ de unde: } x_2 = 0,8 \text{ moli}$$

Randamentul de separare η_s va fi: $\eta_s = \frac{0,8}{\frac{10}{3}} \cdot 100 = 24\%$.

Centralizăm rezultatele obținute pînă acum astfel:

Substanța	M	Nr. moli	Comp. % moli	Masa	Comp. % greut.
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115	1	11,69	115	12,958
NH_4NO_3	80	2	23,38	160	18,028
CaHPO_4	136	1	11,69	136	15,324
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	164	1,533	17,921	251,412	28,328
KCl	74,5	3,0213	35,319	225,087	25,362

Conținutul în P_2O_5 în fluoroapatita pură este:

$$\%P_2O_5 = \frac{31 \cdot 3}{504} \cdot \frac{142}{2 \cdot 31} \cdot 100 = 42,262\%$$

Puritatea fluoroapatitei de Kola este:

$$p\% = \frac{35}{42,262} \cdot 100 = 82,817\%.$$

Cantitatea de impurități din fluoroapatită va fi:

$$g \text{ imp.} = \frac{17,183}{82,817} \cdot 336 = 69,7138 \text{ g.}$$

Cantitatea de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ separată va fi:

$$0,8 \cdot 272 + 69,7138 = 287,3138 \text{ g}$$

Puritatea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ separată este:

$$p_1\% = \frac{217,6}{287,3138} \cdot 100 = 75,736\%$$

d) Conform pct. c) din cantitatea de: $336 + 69,7138 = 405,7138$ g fluoroapatită de Kola se obține un nitrofosfat care conține 225,087 g KCl.

405,7138 g fluoroapatită 225,087 g KCl

683,3 kg x_3

$$x_3 = 379,0898 \text{ kg} \sim 379 \text{ kg KCl.}$$

70. Superfosfatul simplu se obține din fluoroapatită printr-un procedeu care se desfășoară în trei etape:

I — obținerea pastei prin dizolvarea fluoroapatitei în soluție de acid sulfuric 67—70%;

II — maturizarea superfosfatului (definitivarea primei etape);

III — corectarea acidității (H_3PO_4 nereacționat) prin amestecarea masei anhidre cu carbonat de calciu sau dolomită.

Referitor la acest procedeu se cunosc următoarele:

— în proces se folosește fluoroapatita de Kola cu un conținut de min. 34% P_2O_5 ;

— granulele de superfosfat obținute cu umiditatea $u\%$ (raportată la substanța anhidră) și un conținut de max. 19,5% P_2O_5 .

Se cere: a) scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care intervin în proces; b) puritatea fluoroapatitei de Kola și a superfosfatului obținut, presupunând că randamentul de transformare a apatitei este ideal; c) cantitatea de CaCO_3 introdusă (pentru corectarea acidității) în scopul preparării a 1 837 kg superfosfat; d) care a fost umiditatea ($u\%$) granulelor de superfosfat preparat?

Notă: se consideră neglijabil conținutul în SiO_2 și carbonați din fluoroapatita folosită în proces.

R: b) 80,45%; 87,2636%; c) 155,556 kg CaCO_3 ; d) $u\% = 1,6293\%$.

2.4.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

1. Cantitatea de CaCl_2 pur din 100 l soluție 2n se calculează astfel:

1 l sol. CaCl_2 55,5 · 2 g CaCl_2

100 l sol. $a = 11\,100$ g CaCl_2

Pentru obținerea a 100 l soluție 2n CaCl_2 au fost necesare:

$$\frac{219}{111} \cdot 11 \cdot 100 = 21\,900 \text{ g} = 21,9 \text{ kg } \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

2. Din anexa 3 se scot solubilitățile MgSO_4 la temperaturile:

- $t=20^\circ\text{C}$ $S_1=35,7 \text{ g } \text{MgSO}_4 \text{ anh./100 g apă}$
- $t=40^\circ\text{C}$ $S_2=45,4 \text{ g } \text{MgSO}_4 \text{ anh./100 g apă.}$

Cantitatea de sare din soluția saturată la 20°C este:

$$\frac{35,7}{135,7} \cdot 280 = 73,6625 \text{ g } \text{MgSO}_4.$$

Soluția conține: $280 - 73,6625 = 206,3375 \text{ g apă.}$

Notăție: x — cantitatea de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ care trebuie adăugată pentru saturarea soluției la 40°C .

Putem scrie egalitatea:

$$\frac{45,4}{145,4} = \frac{\frac{120}{246} \cdot x + 73,6625}{280 + x}$$

de unde rezultă: $x = 78,415 \text{ g } \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}.$

4. a) AMESTECUL CONȚINE: SOLUȚIA OBTINUTĂ ARE:

Substanța	Nr. moli	Masa	Concentrația procentuală	Concentrația procentuală molară
FeSO_4	1	152	54,092%	33,333%
CaCl_2	1	111	39,502%	33,333%
H_2O	1	18	6,406%	33,333%

b) AMESTECUL CONȚINE: SOLUȚIA OBTINUTĂ ARE:

Substanța	Nr. moli	Masa	Concentrația procentuală	Concentrația procentuală molară
FeSO_4	1	152	28,897%	6,844%
CaCl_2	1	111	21,103%	6,844%
H_2O	14,611	263	50%	86,312%

c) AMESTECUL CONȚINE: SOLUȚIA OBTINUTĂ ARE:

Substanța	Nr. moli	Masa	Concentrația procentuală	Concentrația procentuală molară
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	278	29,515% FeSO_4	6,25% FeSO_4
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	219	21,553% CaCl_2	6,25% CaCl_2
H_2O	1	18	48,932% H_2O	87,5% H_2O

d) AMESTECUL CONȚINE: SOLUȚIA OBTINUTĂ ARE:

Substanța	Nr. moli	Masa	Concentrația procentuală	Concentrația procentuală molară
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	278	15,292%	FeSO_4
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	219	11,167%	CaCl_2
H_2O	42,611	497	73,541%	H_2O

6. a) $M_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 258 + 216 = 474$

Cantitatea de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ anh. $= 378,95 \cdot \frac{258}{474} = 206,264 \text{ g}$.

Solubilitatea (S_1) sării anhidre în apă la 70°C va fi:

$800 - 206,264 = 593,736 \text{ g apă} \dots\dots\dots 206,264 \text{ g KAl}(\text{SO}_4)_2 \text{ anh.}$

$100 \text{ g apă} \dots\dots\dots S_1$

$S_1 = 34,74 \text{ g sare/100 g apă}$

Fracția molară x_1 a solutului anhidru în această soluție va fi:

$$x_1 = \frac{206,264/258}{\frac{206,264}{258} + \frac{593,736}{18}} = 0,0237$$

Fracția molară x_2 a solutului hidratat ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) va fi:

$$x_2 = \frac{378,95/474}{\frac{378,95}{474} + \frac{800 - 378,95}{18}} = 0,033.$$

b) $0,02 \text{ m g soluție mamă conțin: } \begin{cases} 0,02 \text{ m} \cdot \frac{16,234}{100} = 3,247 \cdot 10^{-3} \text{ m g} \\ \text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \\ 16,753 \cdot 10^{-3} \text{ m g H}_2\text{O} \end{cases}$

$0,98 \text{ m g cristale pure conțin: } \begin{cases} 0,98 \text{ m} \cdot \frac{258}{474} = 0,5334 \text{ m g KAl}(\text{SO}_4)_2 \\ 0,4666 \text{ m g H}_2\text{O} \end{cases}$

Aflăm valoarea lui m din egalitatea:

$$\frac{16,234}{100} = \frac{206,264 - 3,247 \cdot 10^{-3} m - 0,5334 m}{800 - m}$$

de unde:

$m = 204,093 \text{ g cristale cu } 2\% \text{ soluție.}$

$$8. a) \% \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \frac{286}{286 + 40} \cdot 100 = 87,73\%$$

$$\% \text{NaOH} = \frac{40}{286 + 40} \cdot 100 = 12,27\%$$

$$b) \% \text{CH}_3\text{OH} = \frac{0,75 \cdot 32}{0,75 \cdot 32 + 0,25 \cdot 18} \cdot 100 = 84,21\%$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{0,25 \cdot 18}{0,75 \cdot 32 + 0,25 \cdot 18} \cdot 100 = 15,79\%$$

$$c) \text{Soluția rezultată conține: } \begin{cases} 106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \\ 40 \text{ g NaOH} \\ 180 + 4,5 = 184,5 \text{ g H}_2\text{O} \\ 24 \text{ g CH}_3\text{OH} \end{cases}$$

$$\text{respectiv: } \begin{cases} 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \\ 1 \text{ mol NaOH} \\ 10,25 \text{ moli H}_2\text{O} \\ 0,75 \text{ moli CH}_3\text{OH} \end{cases}$$

Compoziția acestei soluții va fi:

— în procente de greutate: 29,9% Na_2CO_3 ; 11,283% NaOH , 6,77% CH_3OH și 52,045% H_2O ;

— în procente de moli: 7,692% Na_2CO_3 ; 7,692% NaOH ; 5,769% CH_3OH și 78,846% H_2O .

Concentrația procentuală molară a soluției va fi:

$$\frac{354,5}{1,15} \text{ cm}^3 \text{ soluție} \dots\dots\dots 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \dots\dots\dots 1 \text{ mol NaOH}$$

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție} \dots\dots\dots m_1 \dots\dots\dots m_2$$

$$m_1 = 3,244 \text{ moli Na}_2\text{CO}_3/\text{l}; \quad m_2 = 3,244 \text{ moli NaOH/l}$$

Concentrația normală (valară) a soluției va fi:

$$\frac{354,5}{1,15} \text{ cm}^3 \text{ soluție} \dots\dots\dots 2 \text{ E}_{\text{gNa}_2\text{CO}_3} \dots\dots\dots 1 \text{ E}_{\text{gNaOH}}$$

$$1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție} \dots\dots\dots n_1 \dots\dots\dots n_2$$

$$n_1 = 6,488 \text{ vali Na}_2\text{CO}_3/\text{l}; \quad n_2 = 3,244 \text{ vali NaOH/l.}$$

Concentrația molară a soluției va fi:

$$184,5 + 24 = 208,5 \text{ g solvent} \dots\dots\dots 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \dots\dots\dots 1 \text{ mol NaOH}$$

$$1\,000 \text{ g solvent} \dots\dots\dots M_1 \dots\dots\dots M_2$$

$$M_1 = M_2 = 4,796 \text{ moli/1\,000 g solvent.}$$

$$9. \text{ Cantitatea de apă din soluția } 4,37\% = \frac{95,63}{4,37} \cdot 14,5 = 317,308 \text{ g}$$

H_2O .

Verificăm dacă n (nr. moli H_2O) este $n \geq 200$ așa cum se specifică în enunț:

$$\frac{14,5}{166} = 0,08735 \text{ moli KI} \dots\dots\dots \frac{317,308}{18} = 17,6282 \text{ moli apă}$$

$$1 \text{ mol KI} \dots\dots\dots n = 201,811 \text{ moli } H_2O.]$$

Deci se îndeplinește condiția din enunț ($n \geq 200$)

$$Q = 0,08735 \cdot 4,91 \cdot 1\,000 = 428,889 \text{ cal. absorbite.}$$

$$\text{Dar: } Q = m \cdot c \cdot \Delta t.$$

$$\text{Putem scrie egalitatea: } 428,889 = (14,5 + 317,308) \cdot 1,2 \cdot (25 - t_f) \\ \text{de unde: } t_f = 25 - 1,077 = 23,923^\circ\text{C.}$$

$$11. \text{ a) } \Delta t = K_e \cdot \frac{1\,000 \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \text{ sau: } 9,63 = 0,52 \frac{1\,000 \cdot 3}{M_2 \cdot 0,15 \cdot 18}$$

$$\text{de unde: } M_2 = 60.$$

Pentru calculul tensiunii de vapori a soluției S:

$$\Delta p = 17,2 \cdot 0,25 = 4,3 \text{ mm Hg}$$

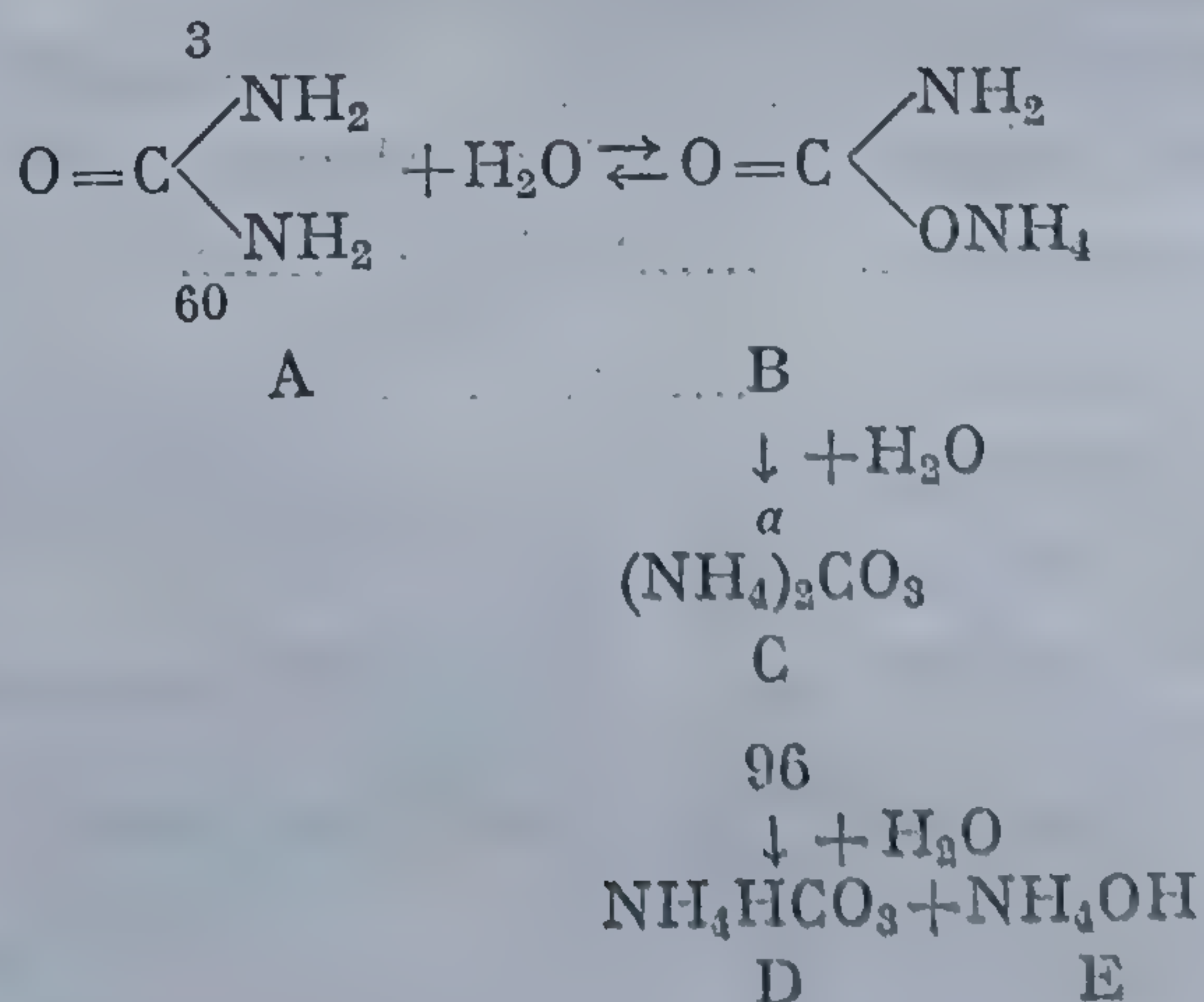
$$\text{tensiunea de vapori a sol. S} = 17,2 - 4,3 = 12,9 \text{ mm Hg.}$$

$$\text{Masa soluției S} = 0,15 \cdot 18 + 3 = 5,7 \text{ g}$$

$$\frac{46,66}{100} \cdot 60 \cong 28 \text{ g N, ceea ce înseamnă 2 at g N. Substanța A nu poate}$$

fi decît ureea: $O=C \begin{matrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$

b) Aceste transformări asigură valoarea de îngrășămint a ureei. Schema va arăta astfel:



$$\text{de unde: } a = 4,8 \text{ g } (NH_4)_2CO_3$$

$$13. \Delta t_c = 1,86 \cdot 0,5 = 0,93^\circ\text{C}$$

$$i = \frac{\Delta t'_c}{\Delta t_c}$$

unde: $\Delta t'_c$ este temperatura reală de solidificare a soluției;

Δt_c — temperatura (rezultată din calcul) la care ar trebui să se solidifice soluția.

$$i = \frac{2,05}{0,93} = 2,204$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,204-1}{3-1} = 0,602 \text{ sau } 60,2\%.$$

Volumul soluției ($\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$) $= 1\,000 + 0,5 \cdot 95 = 1\,047,5 \text{ ml}$.
Concentrația molară (c) a acesteia va fi:

$$c = \frac{1\,000}{1\,047,5} \cdot 0,5 = 0,4773 \text{ moli/l}$$

$$\pi_{real} = c \cdot R \cdot T \cdot i = 0,4773 \cdot 0,082 \cdot 291 \cdot 2,204 = 25,102 \text{ at.}$$

$$14. M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342$$

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V} = \frac{0,07 \cdot 0,082 \cdot 294}{0,1 \cdot 342} = 49,344 \cdot 10^{-3} \text{ at}$$

$$\rho gh = 49,344 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cong 0,05 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$h = \frac{0,05 \cdot 10^5}{9,8 \cdot 10^3} = 0,5102 \text{ m} = 51,02 \text{ cm.}$$

$$15. a) \text{ Cantitatea de } Ca(NO_3)_2 \text{ conținută în sol. inițială} = \frac{18,37}{100} \cdot 1\,020 = 187,374 \text{ g.}$$

Creșterea de volum a soluției inițiale va fi: $\frac{18,37}{100} \cdot 1\,000 = 183,7 \text{ ml}$.

Cantitatea de $Ca(NO_3)_2$ conținută în sol. conc. se calculează astfel:

$$1\,000 \text{ ml. sol. conc.} \dots\dots\dots 4 \cdot \frac{164}{2} \text{ g } Ca(NO_3)_2$$

$$1\,183,7 \text{ ml sol.} \dots\dots\dots a = 388,2536 \text{ g } Ca(NO_3)_2$$

Notăție: x — cantitatea (în g) de hexahidrat $Ca(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ adăugată pentru concentrare.

$$\text{Scriem egalitatea: } 187,374 + \frac{164}{272} x = 388,2536 \text{ de unde: } x = 333,134 \text{ g}$$



Masa soluției concentrate este: $1\,020 + 333,134 = 1\,353,134$ g.
Acum putem calcula densitatea soluției concentrate:

$$\rho = \frac{1\,353,134}{1\,183,7} = 1,143 \text{ g/cm}^3.$$

b) $\pi_{real} = 100$

$$\pi_{calculat} = c \cdot R \cdot T = 2 \cdot 0,082 \cdot 294 = 48,216 \text{ atm.}$$

$$i = \frac{\pi_{real}}{\pi_{calculat}} = \frac{100}{48,216} = 2,074$$

$$f_0 = \frac{i}{n} = \frac{2,074}{3} = 0,6913.$$

16. Soluțiile izotonice sînt acele soluții care au aceeași presiune osmotică.

$$\Delta t_s = K_t \cdot \frac{1\,000 \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \text{ sau: } 0,01 = 1,86 \cdot \frac{1\,000 \cdot m_2}{342(1\,000 - m_2)}$$

de unde rezultă: $m_2 = 1,8353$ g zaharoză/l soluție

$$\pi_1 = \pi_2 \text{ sau: } \frac{0,9}{M} \cdot 0,082 \cdot 288 = \frac{1,8353}{342} \cdot 0,082 \cdot 268$$

de unde rezultă: $M = 180,226 \sim 180$.

18. Se rezolvă analog cu problema 17.

20. Se rezolvă analog cu problema 19.

$$23. 1,8 \cdot 10^{-15} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = x \cdot x^2 = x^3$$

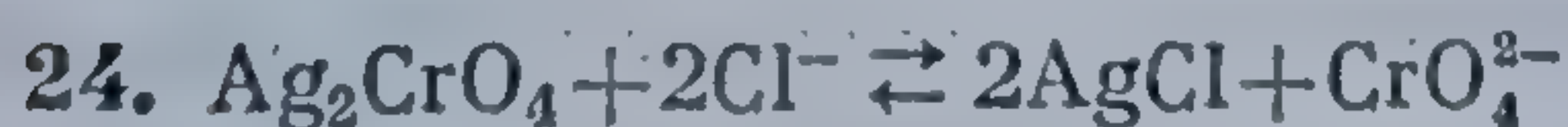
de unde: $[\text{Fe}^{2+}] = x = 1,2164 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; $[\text{OH}^-] = 1,2164 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

$$5 \cdot 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

$$5 \cdot 10^{-38} = [\text{Fe}^{3+}](1,2164 \cdot 10^{-5})^3$$

de unde: $[\text{Fe}^{3+}] = 2,778 \cdot 10^{-23} \text{ mol/l}$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{1,2164 \cdot 10^{-5}}{2,778 \cdot 10^{-23}} = 4,378 \cdot 10^{17}.$$



$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{2 \cdot 10^{-12}} = 1,2599 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt[2]{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$1 \text{ mol } \text{CrO}_4^{2-} \dots\dots\dots 2 \text{ mol } \text{Cl}^-$$

$$1,2599 \cdot 10^{-4} \dots\dots\dots a$$

$a = 2 \cdot 1,2599 \cdot 10^{-4}$ moli Cl^- folosiți pentru transformare.

Nr. moli Cl^- rezultați din dizolvarea precipitatului $= 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{min}} = 2 \cdot 1,2599 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-5} = 2,7198 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$



$$P_s = [\text{Me}^{n+}][\text{HO}^-]^n$$

$$-\lg P_s = -\lg [\text{Me}^{n+}] - n \lg [\text{HO}^-]$$

$$-\lg P_s = -\lg [\text{Me}^{n+}] - n \lg K_w + n \lg [\text{H}_3\text{O}^+]$$

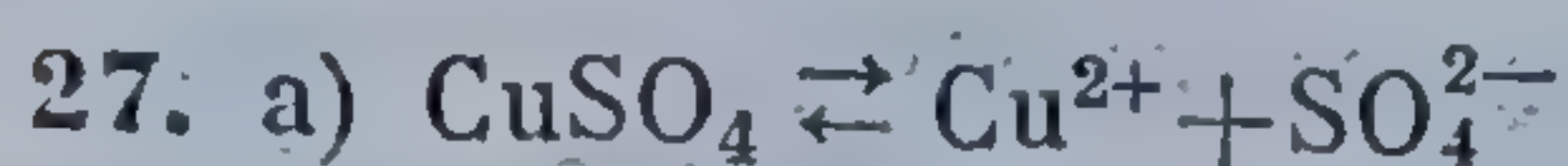
$$\text{pH} = \frac{-\lg[\text{Me}^{n+}] + 14n - \text{p}P_s}{n}$$

$$\text{pH} = \frac{-\lg[\text{Me}^{n+}]}{n} + \text{const.}$$

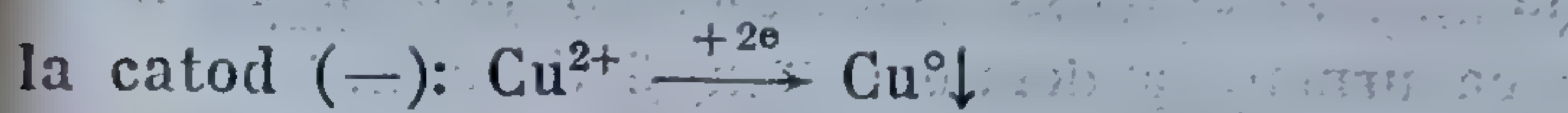
$$\text{const.} = \frac{n\text{p}K_w - \text{p}P_s}{n}$$

În cazul nostru: $n=2$, $P_s=7,1 \cdot 10^{-18}$, rezultă:

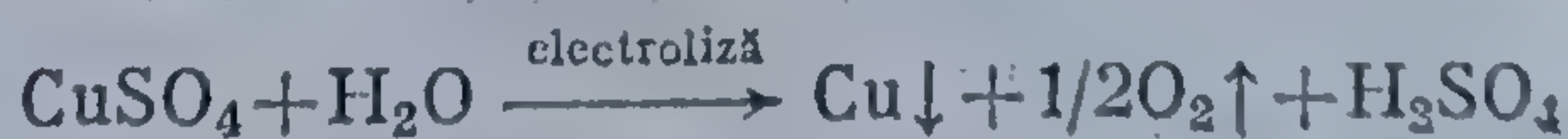
$$\text{const.}=5,426 \text{ și } \text{pH}=6,7.$$



Conform anexei 8 la electrozi se vor depune:



Reacția care are loc la electroliză este următoarea:



Cantitatea efectivă de electricitate (Q_e) folosită la electroliză este:

$$Q_e = 1 \cdot 42 \cdot 60 \cdot \frac{95,734}{100} = 2412,5 \text{ C}$$

$$\text{Numărul de } E_{s_{\text{Cu}}} \text{ depus} = \frac{2412,5}{98500} = 0,025.$$

$$\text{Nr. moli Cu depus} = \frac{0,025}{2} = 0,0125 \text{ moli sau } 0,0125 \cdot 64 = 0,8 \text{ g.}$$

Masa O_2 degajat $= 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 32 = 0,2$ g.

Masa soluției va scăde cu: $0,8 + 0,2 = 1$ g.

Nr. moli $CuSO_4$ în 18,37 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O = \frac{18,37}{250} = 0,07348$ moli.

Notăție: x — cantitatea (g) de H_2O adăugată la 18,37 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pentru obținerea soluției 10%.

Putem scrie egalitatea:

$$\frac{10}{100} = \frac{0,07348 \cdot 160}{18,37 + x} \text{ de unde rezultă: } x = 99,198 \text{ g } H_2O$$

Masa sol. inițiale $= 18,37 + 99,198 = 117,568$ g

$$\% SO_4^{2-} = \frac{0,07348}{117,568} \cdot 100 \cong 0,0625 \text{ ioni } SO_4^{2-}/100 \text{ g soluție}$$

Masa sol. finale $= 116,568$ g

$$\% SO_4^{2-} = \frac{0,07348}{116,568} \cdot 100 \cong 0,0630 \text{ ioni } SO_4^{2-}/100 \text{ g soluție.}$$

Creșterea va fi: $0,0630 - 0,0625 = 5,3617 \cdot 10^{-4} \%$.

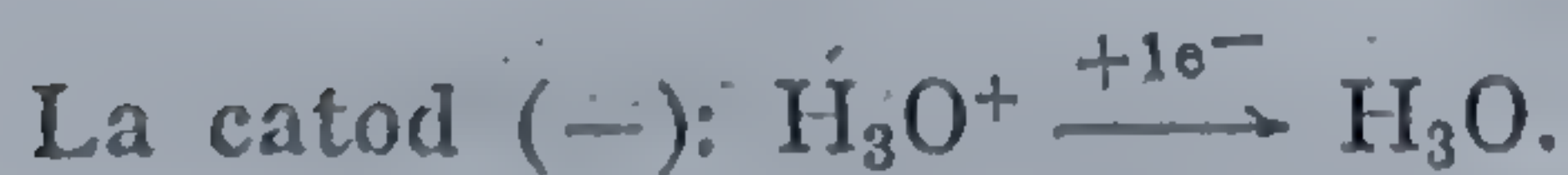
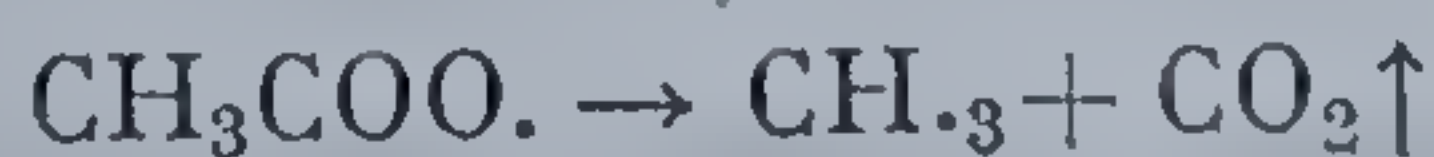
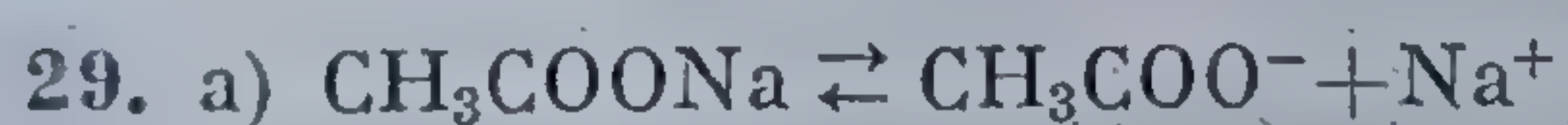
La 0,0625 procente nr. ioni SO_4^{2-} crește cu $5,3617 \cdot 10^{-4}$ procente

$$100 \text{ } \Delta$$

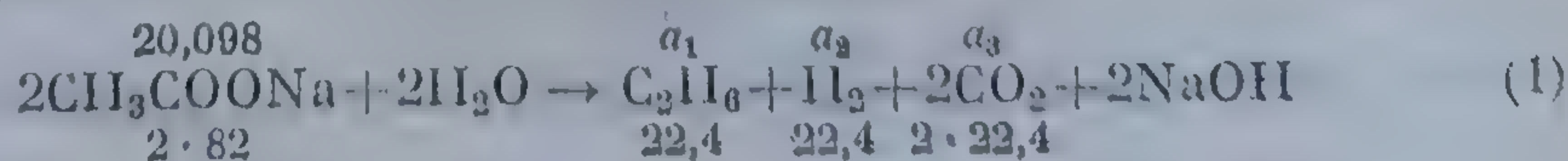
$$\Delta = 0,858 \%$$

Deci, concentrația $\% SO_4^{2-}$ crește (cu 0,858%) pentru că masa soluției inițiale scade ca urmare a depunerii Cu și degajării O_2 .

b) $pV = nRT$; $20V = 6,26 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 393$
de unde: $V = 10,07$ ml O_2 .



Reacția care are loc la electroliză este:



x — cantitatea (g) cristalohidrat $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ care se dizolvă în 300 g apă rezultând o soluție 10%.

Scriem egalitatea: $\frac{10}{100} = \frac{x}{300+x}$

de unde rezultă: $x = 33,333$ g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Cantitatea de CH_3COONa în x g cristalohidrat $= \frac{82}{136} \cdot 33,333 = 20,098$ g CH_3COONa .

Din reacția (1) rezultă: $a_1 = 2,745$ l C_2H_6 ; $a_2 = 2,745$ l H_2 ; $a_3 = 5,49$ l CO_2 . Volumul de gaz va fi: $a_1 + a_2 + a_3 = 10,98$ l.

Volumul de gaz captat va fi: $\frac{80}{100} \cdot \frac{98}{100} \cdot 10,98 = 8,608$ l.

b) Compoziția gazului este: — în % vol.: $\% \text{C}_2\text{H}_6 = \% \text{H}_2 = \frac{1}{4} \cdot 100 = 25\%$ și $50\% \text{CO}_2$

— în % greut.: $\% \text{C}_2\text{H}_6 = \frac{0,25 \cdot 30}{0,25(30+2) + 0,5 \cdot 44} \cdot 100 = 25\%$

$1,667\% \text{H}_2$ și $73,333\% \text{CO}_2$

c) Numărul de $\text{Eq}_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{20,098}{82} = 0,245$

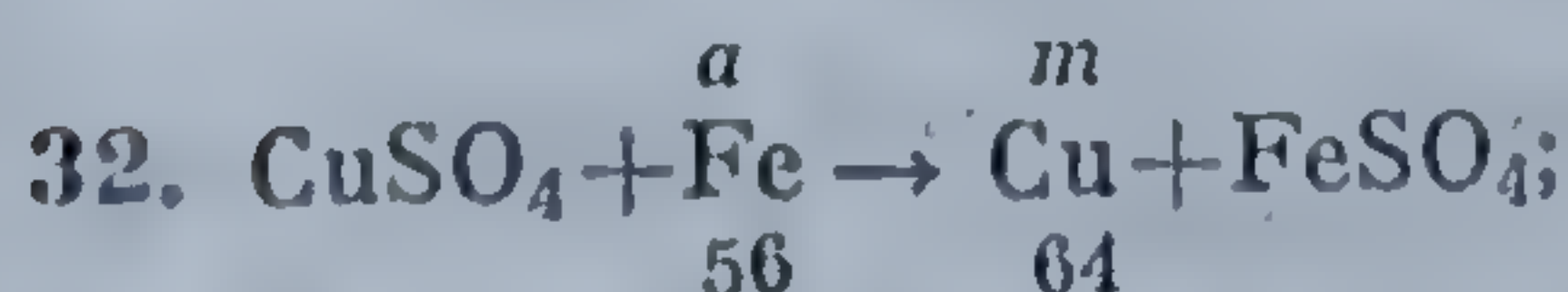
$Q_{\text{teoretic}} = 96\,500 \cdot 0,245 = 23\,642,5$ C

$Q_{\text{practic}} = \frac{100}{98} \cdot \frac{100}{85} \cdot 23\,642,5 = 34\,768,382$ C.

Calculăm timpul t : $t = \frac{Q}{I} = \frac{34\,768,382}{15} = 2\,317,8922$ s $= 38,632$ min.

31. (Fig. 2.8). Pentru ca masa plăcuței să scadă trebuie ca $M_{\text{Me}} > M_{\text{Cu}}$. Pentru ca scăderea să fie minimă trebuie ca:

$M_{\text{Me}} - M_{\text{Cu}} = \min \Rightarrow \text{Me} = \text{Zn}$.



$a = \frac{56m}{64}$ g Fe.

Notăție: m — cantitatea (în g) de cupru depus pe cui.

Putem scrie egalitatea:

$m - \frac{56m}{64} = 0,035$; de unde rezultă:

$m = 0,68$ g Cu.

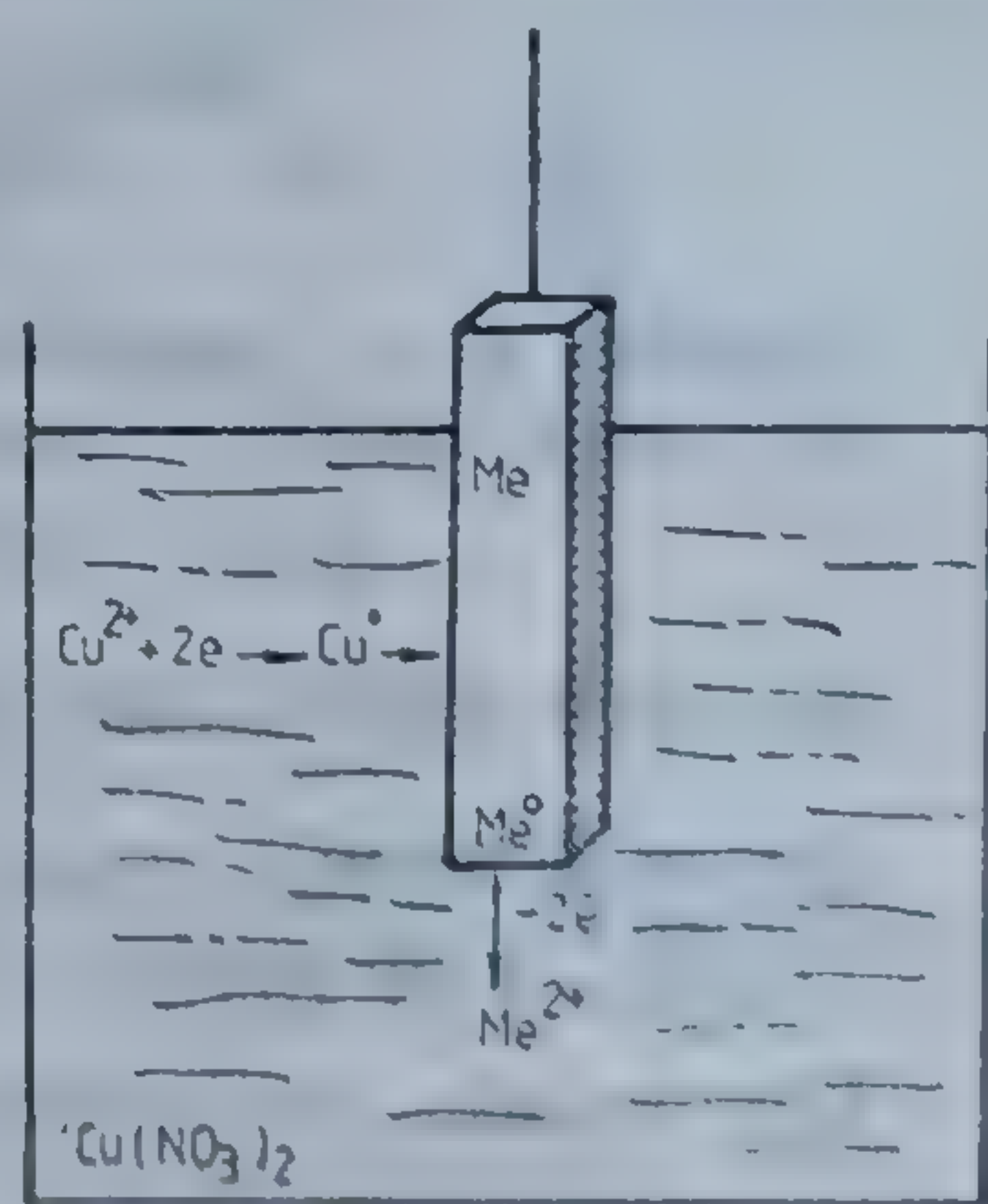
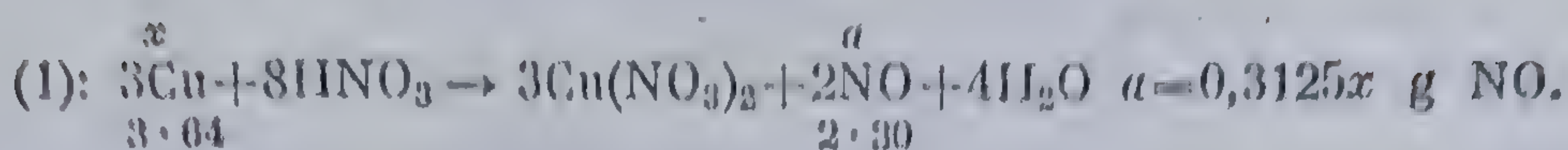


Fig. 2.8. Schema proceselor chimice care se desfășoară la introducerea plăcuței de metal (Me) în soluție apoasă de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

33. Ecuația reacției care a avut loc este:



x — cantitatea de cupru reacționat.

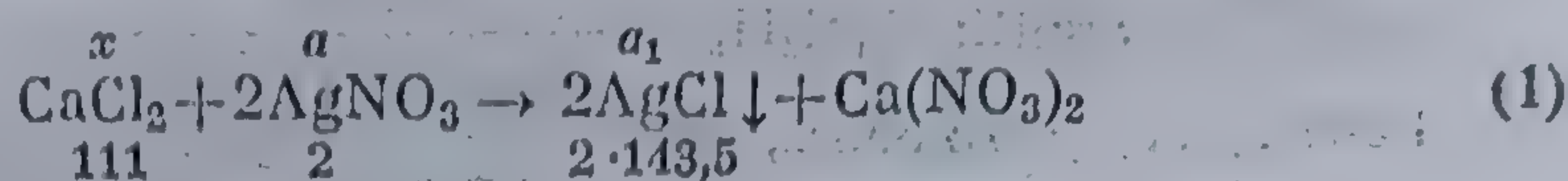
Putem scrie deci relația:

$$x - 0,3125x = \frac{1,837}{100} \cdot 300 \text{ de unde: } x = 8,016.$$

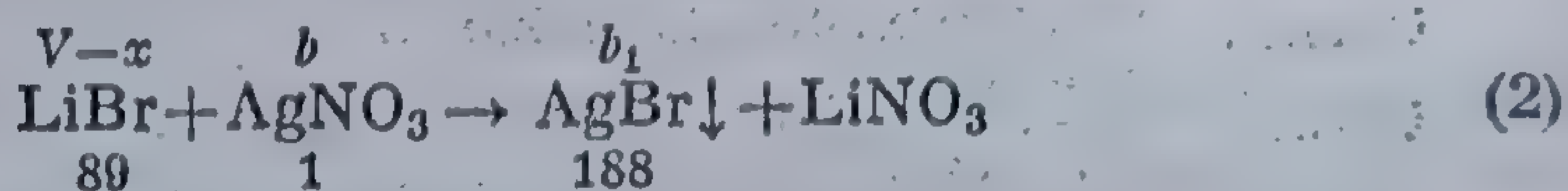
Plăcuța va avea masa: $30 - 8,016 = 21,984 \text{ g.}$

Folosindu-se reacția (1) se calculează cantitățile de HNO_3 consumat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ și H_2O rezultate și implicit cantitățile de componente, masa și compoziția soluției finale.

34. a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$a = 0,018x \text{ moli AgNO}_3$$



$$b = 0,0112V - 0,0112x \text{ moli AgNO}_3$$



Notăție: x — cantitatea de CaCl_2 din amestec.

Nr. moli AgNO_3 consumați în reacțiile (1) și (2):

$$a + b = (6,78 \cdot 10^{-3}x + 0,01124V) \text{ moli}$$

Nr. moli AgNO_3 din 10V ml soluție: $\frac{10V}{1000} \cdot 2,5 = 0,025V \text{ moli}$

Nr. moli AgNO_3 rămași pentru a reacționa cu plăcuța de Al:

$$0,025 - 6,78 \cdot 10^{-3}x - 0,01124V = (0,01376V - 6,78 \cdot 10^{-3}x) \text{ moli.}$$

Din reacția (3) rezultă: $c = 0,12384V - 0,06102x \text{ g Al}$

$$c_1 = 1,4861V - 0,73224x \text{ g Ag}$$

$$\Delta m = c_1 - c = (1,36226V - 0,67122x) \text{ g}$$

$$\text{Putem scrie relația (1): } \frac{39,0}{100} = \frac{1,36226V - 0,67122x}{2V + 10}$$

Din reacțiile (1) și (2) rezultă: $a_1 = 2,5856x$ g AgCl

$$b_1 = 2,112V - 2,112x \text{ g AgBr}$$

Cantitatea de precipitat = $a_1 + b_1 = (2,112V + 0,4736x)$ g.

Putem scrie relația (2): $2,112V + 0,4736x = 2V + 7,5$.

Din relațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția: $x = 11,1$, $V = 20$.

b) Amestecul inițial conține:

Substanța	Masa (g)	Nr. moli	Compoziția % greut.	Compoziția % moli
CaCl ₂	11,1	0,1	55,5	50
LiBr	8,9	0,1	44,5	50

Filtrul conține:

Substanța	Masa (g)	Nr. moli	Compoziția % greut.	Compoziția % moli
AgCl	28,7	0,2	60,421	66,667
AgBr	18,8	0,1	39,579	33,333

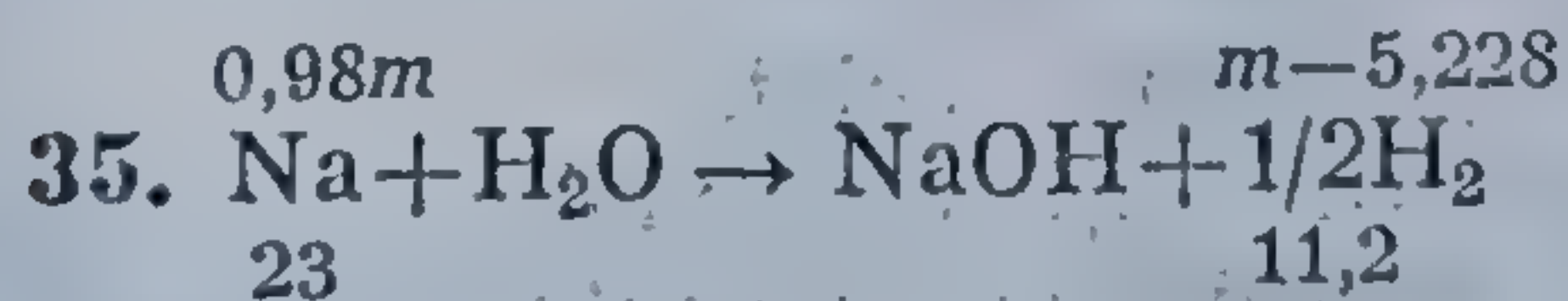
c) Înainte de reacție masa plăcuței era: $m_{pl} = 2V + 10 = 50$ g.

După reacție masa plăcuței: $m'_{pl} = \frac{139,6 \cdot 50}{100} = 69,8$ g.

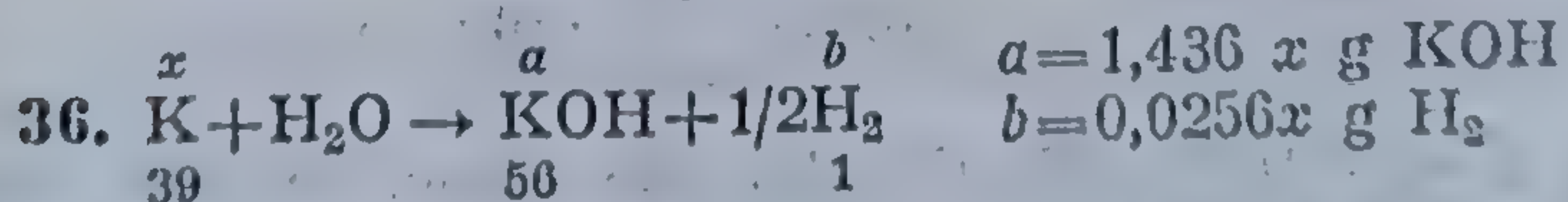
Cantitatea de Al care trece în soluție = $0,12384V - 0,06102x \approx 1,8$ g.

Cantitatea de Ag care se depune pe plăcuță = $1,4861V - 0,73224x = 21,594$ g.

Compoziția plăcuței va fi deci: % greut.: 30,945% Ag și 69,055% Al
și % moli: 10,075% Ag și 89,925% Al.



Din proporția: $\frac{0,98m}{23} = \frac{m - 5,228}{11,2}$ rezultă: $m = 10$.



Notăție: x — cantitatea de K care trebuie adăugată pentru concentrarea a 175 g sol. 40% KOH

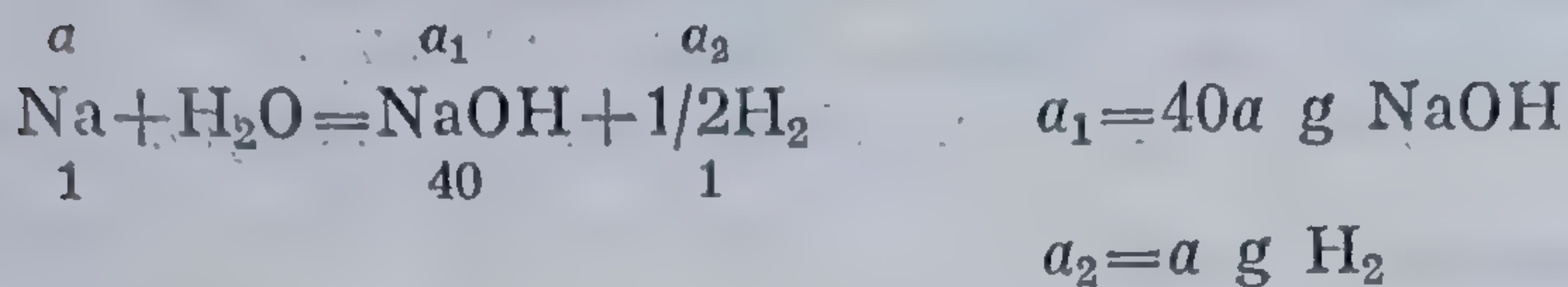
$$\frac{80}{100} = \frac{0,4 \cdot 175 + 1,436x}{175 + x - 0,0256x} \text{ de unde rezultă: } x = 106,626.$$

Fracțiile molare ale H₂O în cele două soluții sînt:

$$x_1 = \frac{60/18}{40/56 + 60/18} = 0,8235; \quad x_2 = \frac{20/18}{80/56 + 20/18} = 0,4375.$$

38. a) I. $\text{Na}/\text{NaOH}=1/5$ raport molar

Amestecul solid conține: a moli Na și $5a$ moli NaOH



$$\frac{75}{100} = \frac{40 \cdot 5a + 40a}{x + 23a + 40 \cdot 5a - a} \text{ de unde: } x = 98a \quad (1)$$

$y = 23a + 40 \cdot 5a = 223a$ (2). Din (1) și (2) rezultă: $y = 2,2755x$.

Masa soluției: $76,34 = 98a + 223a$; de unde: $a = 0,23856$ moli Na .

Calculăm valorile numerice pentru x și y :

$$x = 98 \cdot 0,23856 = 23,379 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$y = 53,199 \text{ g amestec solid.}$$

II. $\text{Na}/\text{NaOH}=1/5$ raport masic

Amestecul solid conține: a g Na și $5a$ g NaOH .

Analog pct. a) I din relația: $\frac{75}{100} = \frac{1,739a + 5a}{x + a + 5a - \frac{a}{23}}$ se obține:

$$x = 9,0864a \text{ iar } y = 6a \text{ de unde: } y = 0,66x.$$

Prin exprimarea masei soluției: $76,34 = 9,0864a + 5,9565a$ obținem pentru a valoarea: $a = 5,0748$.

Înlocuind în relațiile cu care se calculează x și y aflăm valorile lor numerice:

$$x = 46,112 \text{ g apă; } y = 30,434 \text{ g amestec solid.}$$

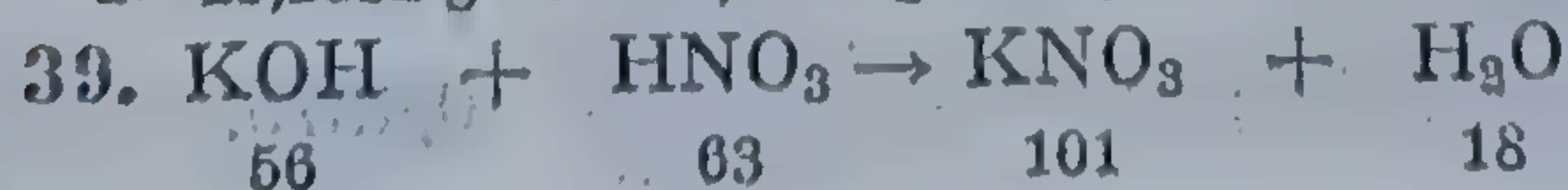
b) Când $x=y$ și raportul $\text{Na}/\text{NaOH}=1/5$ este molar. Analog pct. a) I se fac calculele care duc la exprimarea concentrației ($C_1\%$) soluției:

$$C_1\% = \frac{40a + 5 \cdot 40a}{223a + 23a + 5 \cdot 40a - a} \cdot 100 = \frac{240a}{445a} \cdot 100 = 53,933\%.$$

Când $x=y$ și raportul $\text{Na}/\text{NaOH}=1/5$ este masic. Se fac calculele analog pct. a) II și se ajunge la expresia concentrației ($C_2\%$) soluției:

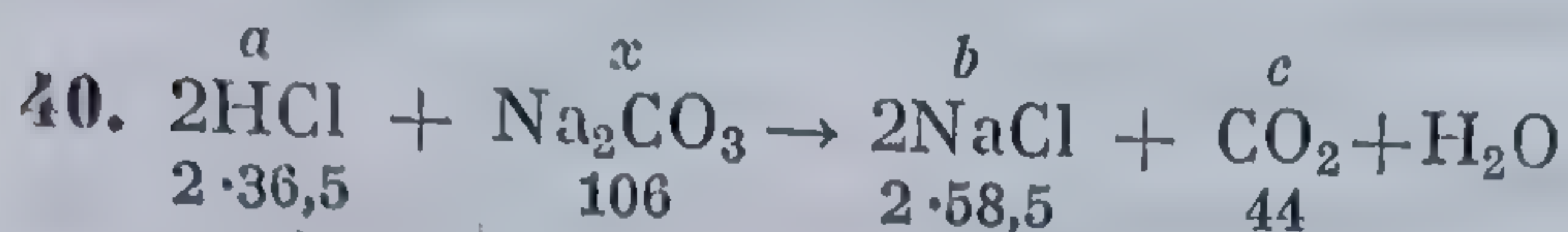
$$C_2\% = \frac{1,739a + 5a}{6a + 6a - \frac{a}{23}} \cdot 100 = \frac{6,739a}{11,9565a} \cdot 100 = 56,363\%.$$

$$a = 25,2832 \text{ g } b = 28,4436 \text{ g } 45,6 \text{ g } c = 8,1267 \text{ g}$$



Din anexa 3 rezultă că solubilitatea KNO_3 în apă la 30°C este 45,6 g $\text{KNO}_3/100$ g apă.

$$C\% = \frac{28,4436}{28,4436 + 100 - 8,1267} \cdot 100 = 23,64\% \text{ HNO}_3.$$



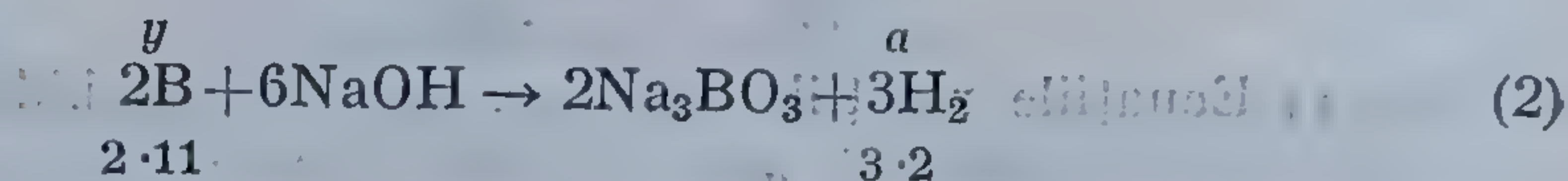
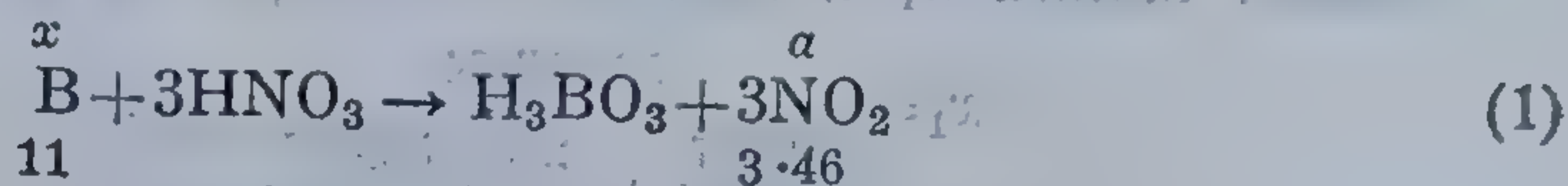
$$a = 0,6887x \text{ g HCl}$$

$$b = 1,1038x \text{ g NaCl}$$

$$c = 0,4151x \text{ g CO}_2$$

$$\% \text{ NaCl} = \frac{1,1038x}{\frac{100}{13} \cdot 0,6887x + \frac{286}{106} \cdot x - 0,4151x} \cdot 100 = 14,56\%.$$

41. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



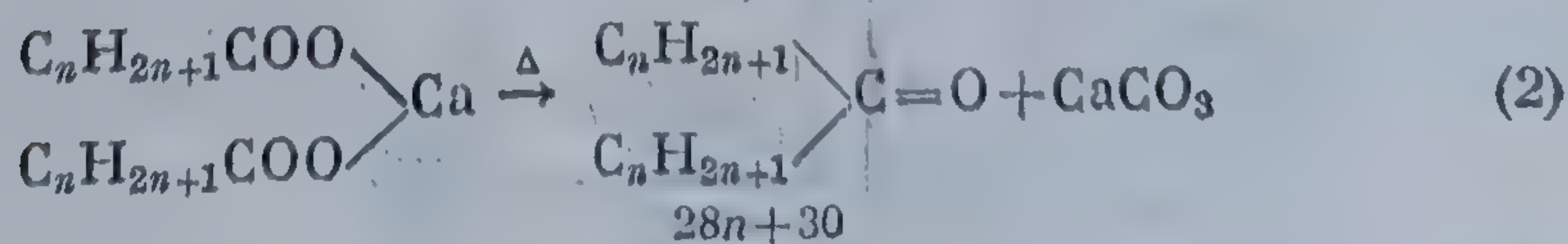
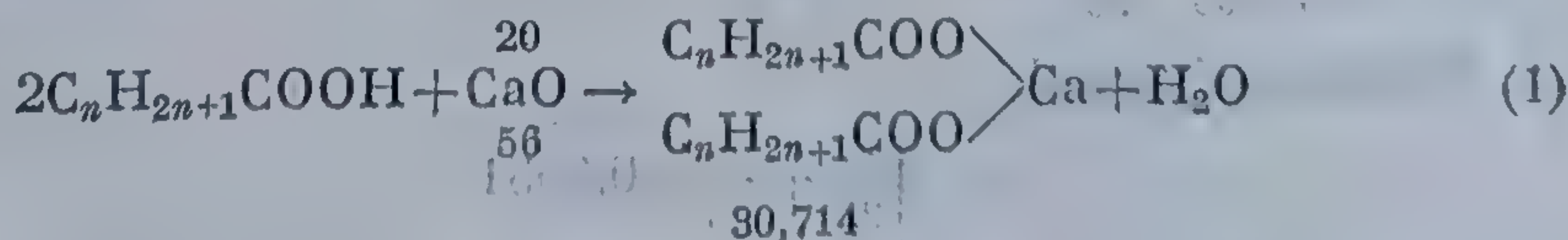
Notății: x — cantitatea de B conținută de prima probă
 y — cantitatea de B conținută de a doua probă

Din reacțiile (1) și (2) rezultă: $x = \frac{11a}{3 \cdot 46}$ și $y = \frac{11a}{3}$

$$\text{Raportul } \frac{x}{y} = \frac{\frac{11a}{3 \cdot 46}}{\frac{11a}{3}} = 1:46.$$

b) Se rezolvă analog cu pct. a).

42. a) Reacția care are loc se reprezintă astfel:

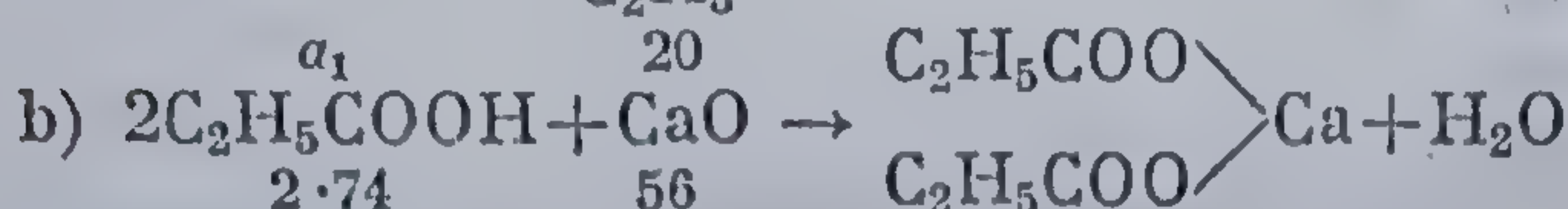


Din reacțiile (1) și (2) rezultă: $\frac{20}{56} = \frac{30,714}{28n+30}$ de unde: $n=2$,

Acidul monocarboxilic saturat A va fi: C_2H_5COOH (acidul propionic).

Sarea de calciu B este: $\begin{matrix} C_2H_5COO \\ C_2H_5COO \end{matrix} \rangle Ca$ (sarea de calciu a acidului propionic).

Cetona C este: $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle C=O$ (dietilcetona sau 3 pentanonă).



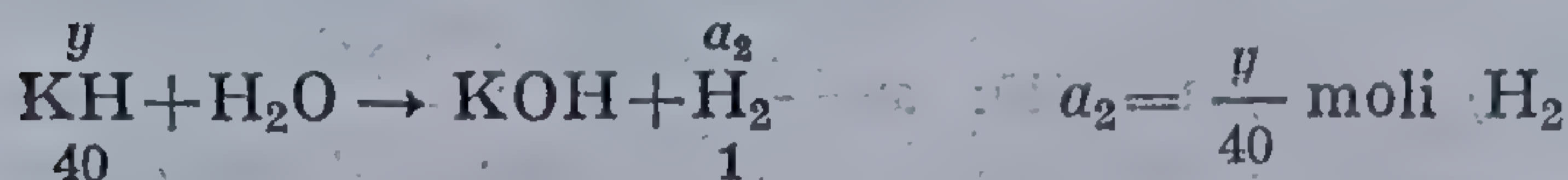
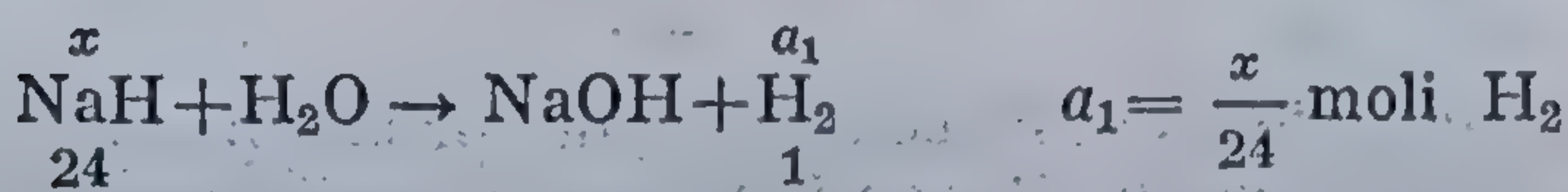
$a_1 = 52,857$ g C_2H_5COOH în 200 g soluție de concentrație C% care are valoarea:

$$C\% = \frac{52,857}{200} \cdot 100 = 26,428\%$$

Fracția molară x_1 a acidului în soluție va fi:

$$x_1 = \frac{52,857/74}{\frac{52,857}{74} + \frac{200-52,857}{18}} \approx 0,08.$$

43. a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc la hidroliză sînt:



Cantitatea de etan care trebuia obținut la randament de 100% va fi:

$$17 \cdot \frac{100}{80} \cdot \frac{100}{90} \cdot \frac{100}{98} = 24,093 \text{ g}$$

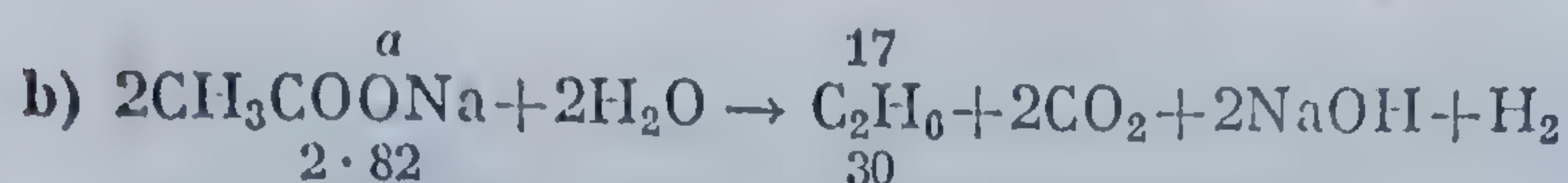
Formăm sistemul:

$$\begin{cases} \frac{x}{24} + \frac{y}{40} = 0,8031 \\ \frac{\frac{1}{24}x + \frac{1}{40}y}{x+y} = \frac{2,70}{100} \end{cases}$$

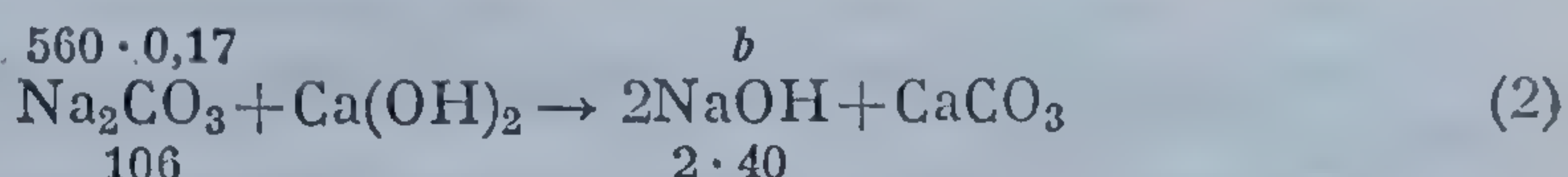
care are soluția: $x=5,078$ g NaH
 $y=23,707$ g KH.

Masa amestecului va fi: $x+y=28,785$.

Compoziția amestecului se calculează analog problemei 34 b)



$$a \cdot \frac{136}{82} = 154,133 \text{ g CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}.$$



$$a=50,294 \text{ kg CaO pur}$$

$$\frac{100}{90} \cdot 50,294 = 55,883 \text{ kg var.}$$

Cantitatea de soluție obținută $= 560 + 55,883 = 615,883$ kg.

b) Din ec. (2) de la pct. a) rezultă: $b=71,849$ kg NaOH, respectiv 1,7962 kmoli NaOH

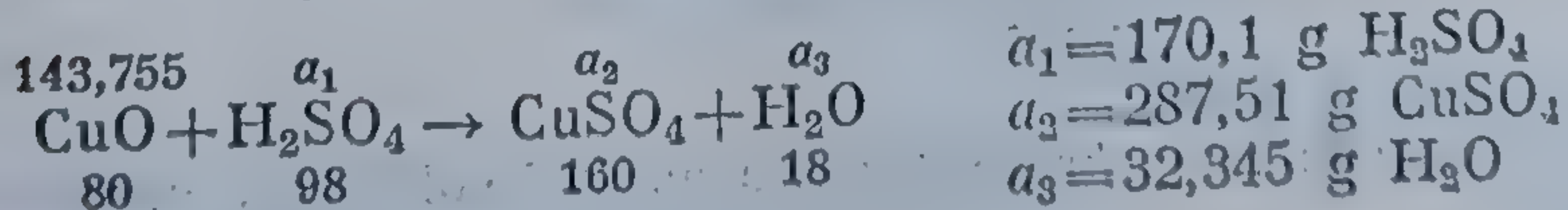
1 l soluție 1 mol NaOH
 C l soluție 1 796,2 moli

$$C=1\,796,2 \text{ l soluție 1n NaOH}$$

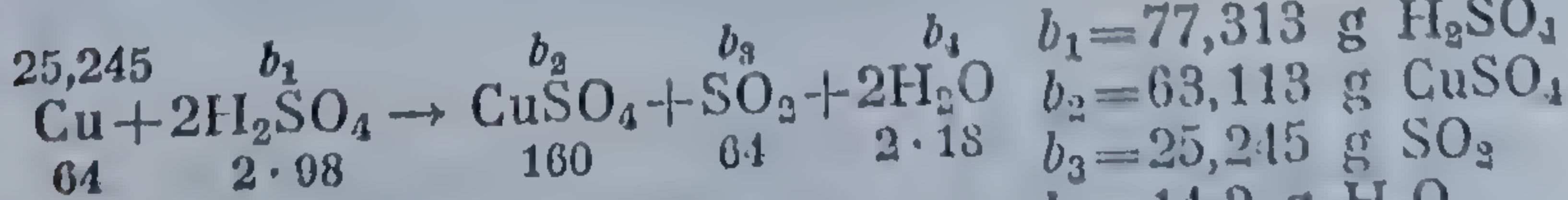
$$\text{c) kg sol. } 26\% = 760 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{100}{26} = 292,308 \text{ kg}$$

$$\text{kg apă evaporată} = 760 - 292,308 = 467,692 \text{ kg.}$$

45. Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$\begin{aligned} a_1 &= 170,1 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ a_2 &= 287,51 \text{ g CuSO}_4 \\ a_3 &= 32,345 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} b_1 &= 77,313 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ b_2 &= 63,113 \text{ g CuSO}_4 \\ b_3 &= 25,245 \text{ g SO}_2 \\ b_4 &= 14,2 \text{ g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Notății: a, b — nr. moli CuO respectiv Cu în 169 g amestec.
Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 80a + 64b = 169 \\ \frac{b}{a+b} = \frac{18}{100} \end{cases}$$

care are soluția: $a = 1,797$ moli CuO respectiv 143,755 g CuO
 $b = 0,39445$ moli Cu respectiv 25,245 g Cu

Masa soluției de H_2SO_4 $p\%$ este: $x = \frac{(170,1 + 77,313) \cdot 100}{p} = \frac{24\,741,3}{p}$ g.

Cantitatea de H_2O din soluția H_2SO_4 $p\%$ este:

$$\frac{247,413 \cdot 100}{p} - 247,413 = \frac{247,413 \cdot 100 - 247,413 p}{p}$$

Cantitatea de CuSO_4 din soluția finală este: $287,51 + 63,113 = 350,623$ g CuSO_4 .

Cantitatea de H_2O totală în soluția finală este:

$$32,345 + 14,2 + \frac{24\,741,3 - 247,413p}{p} = \frac{24\,741,3 - 200,868p}{p} \text{ grame}$$

Din anexa 3 solubilitatea CuSO_4 la 20°C este 20,9 g sare anh./100 g apă.

Exprimăm aceasta mai jos:

$$\frac{24\,741,3 - 200,868p}{p} \text{ g apă} \dots\dots\dots 350,623 \text{ g } \text{CuSO}_4$$

$$100 \text{ g apă} \dots\dots\dots 20,9 \text{ g}$$

De aici rezultă: $p = 13,17$ g iar $x = 1\,878,61$ g.

Solubilitatea în apă a CuSO_4 la 10°C rezultă din anexa 3 și este 18 g CuSO_4 /100 g apă.

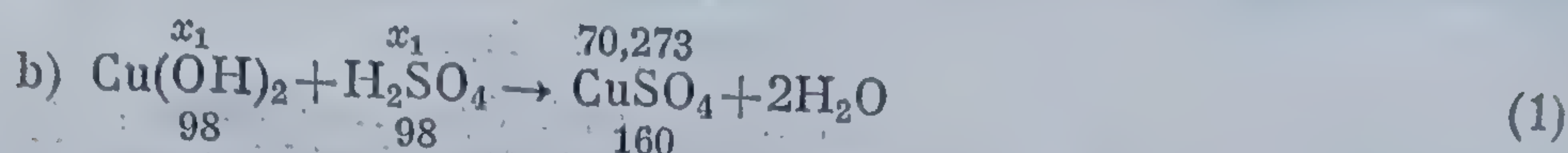
Rezultă deci concentrația procentuală molară a acestei soluții:

$$q\% = \frac{\frac{18}{160}}{\frac{18}{160} + \frac{100}{18}} \cdot 100 = 1,985\%$$

Exprimînd concentrația procentuală a acestei soluții, se calculează valoarea lui y :

$$\frac{18}{118} = \frac{\frac{160}{250} \cdot y}{169 + 1\,878,61 - 25,245 - y} \text{ de unde: } y = 389,27 \text{ g.}$$

47. a) H_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 sînt substanțele despre care se vorbește în problemă.



Solubilitatea CuSO_4 în apă la 60°C este conform anexei 3:

$$S = 39,1 \text{ g CuSO}_4/100 \text{ apă.}$$

Cantitatea de CuSO_4 din 250 g soluție saturată la 60°C este:

$$x_2 = \frac{39,1}{139,1} \cdot 250 = 70,273 \text{ g.}$$

Din reacția (1) rezultă: $x_1 = 43,042 \text{ g Cu}(\text{OH})_2$ respectiv H_2SO_4 pur.
În soluția de H_2SO_4 se găsesc: $43,042 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ pur

$$250 - 70,273 = 179,727 \text{ g H}_2\text{O}$$

$$\text{Masa soluției} = 43,042 + 179,727 = 222,769 \text{ g.}$$

$$\text{Concentrația procentuală: } \% \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{43,042}{222,769} \cdot 100 = 19,321 \%$$

Concentrația procentuală molară a soluției va fi:

$$\% \text{ H}_2\text{SO}_4 = \frac{\frac{43,042/98}{\frac{43,042}{98} + \frac{179,727}{18}}} \cdot 100 = 4,213 \%$$

c) Notăție: x — cantitatea de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ depus care conține:

$$\begin{cases} 0,64x \text{ g CuSO}_4 \text{ anh.} \\ 0,36x \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$$

y — masa de soluție saturată la 20°C înglobată în filtru.

$$y = \frac{5}{100} (x + y) \text{ sau } x = 19y.$$

Masa filtrului este: $x + y = 19y + y = 20y$ grame.

Masa filtrat este: $(200 - 20y)$ grame

$$y \text{ grame sol. saturată la } 20^\circ\text{C} \text{ conține: } \begin{cases} \frac{20,9}{120,9} \cdot y = 0,17287y \text{ g CuSO}_4 \\ 0,82713y \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$$

Filtrul de masă 20y grame va conține deci:

$$\begin{cases} x \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \\ 0,17287y \text{ g CuSO}_4 \text{ (în soluție) sau} \\ 0,82713y \text{ g H}_2\text{O} \\ 0,64x + 0,17287y = 12,33287y \text{ g CuSO}_4 \\ 0,36x + 0,82713y = 7,66713y \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$$

(250 - 20y) g filtrat conțin: $\begin{cases} 70,273 - 12,33287y \text{ g CuSO}_4 \\ 179,727 - 7,66713y \text{ g H}_2\text{O} \end{cases}$

Aflăm valoarea lui y exprimînd concentrația procentuală a filtratului:

$$\frac{17,287}{100} = \frac{70,273 - 12,33287y}{250 - 20y} \text{ de unde: } y = 3,048.$$

Masa filtrului este: $20y = 20 \cdot 3,048 = 60,96 \text{ g.}$

Masa cristalelor înainte de filtrare = $19y = 57,912 \text{ g.}$

Masa filtratului = $250 - 20y = 189,04 \text{ g.}$

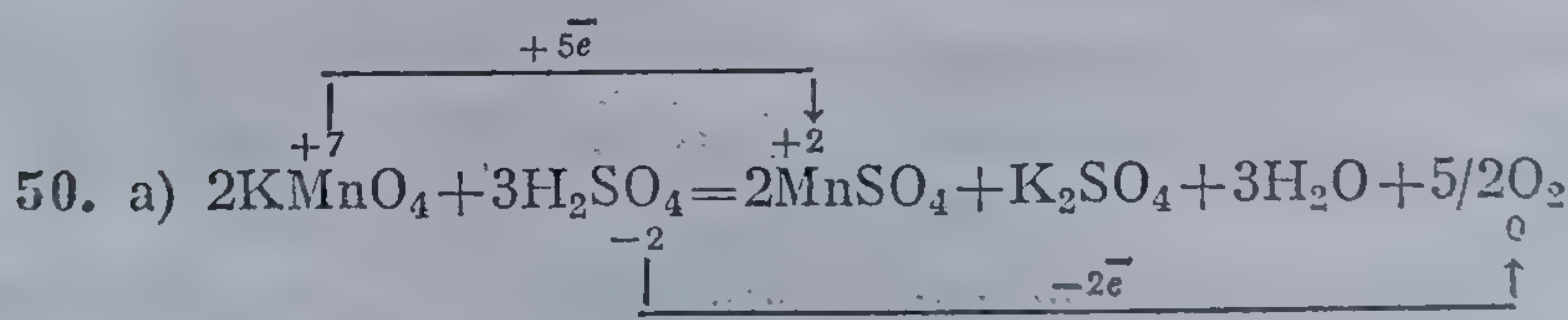
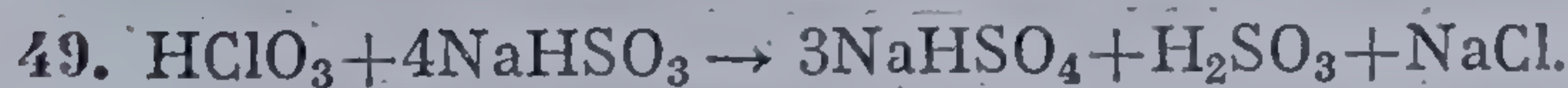
Masa CuSO_4 din soluție (filtrat) = $70,273 - 37,5906 = 32,6824 \text{ g.}$

Concentrația procentuală a filtratului va fi:

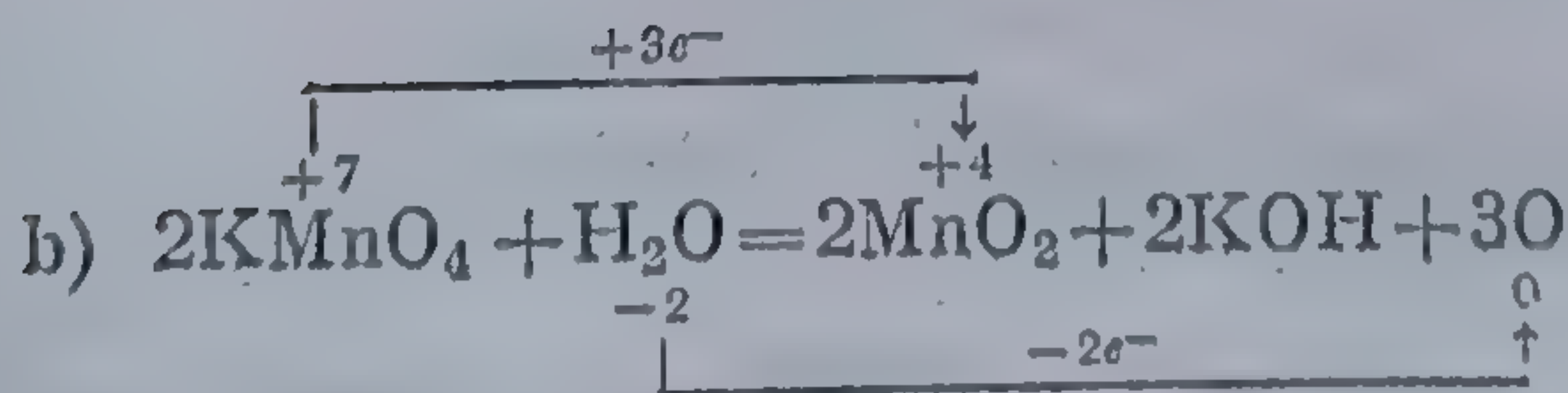
$$\% \text{ CuSO}_4 = \frac{32,6824}{189,04} \cdot 100 = 17,287\%.$$

Masa apei conținută în filtru = $7,66713y = 23,3694 \text{ g}$

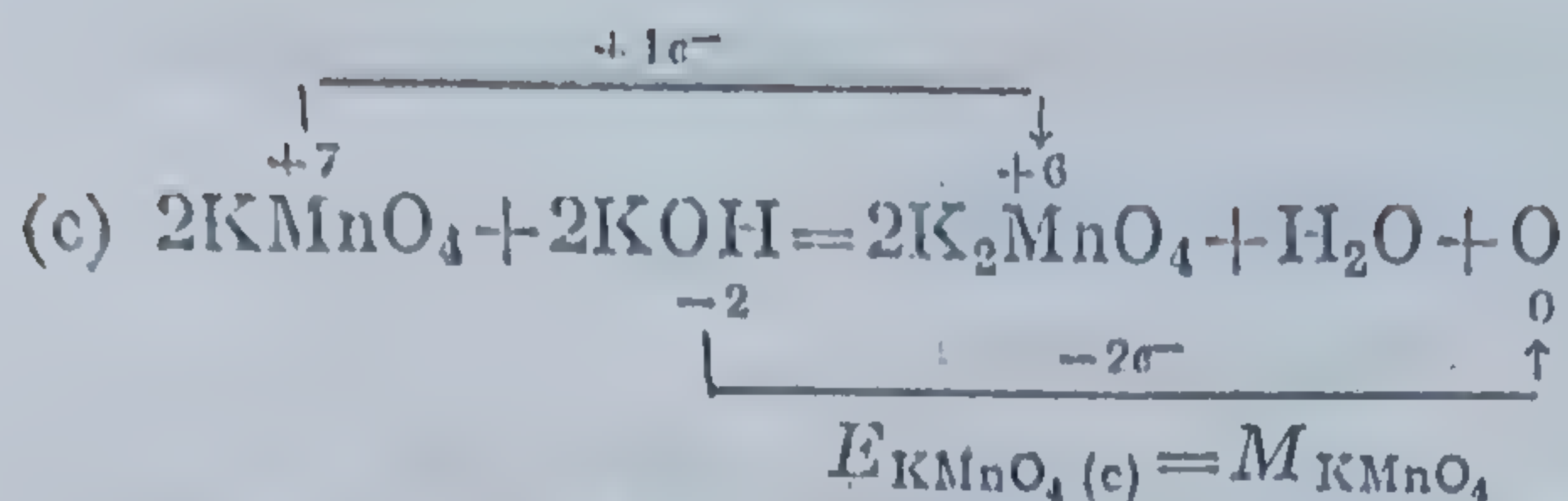
$$\Delta \% = \frac{23,3694}{60,96} \cdot 100 = 38,336\%.$$



$$E_{\text{KMnO}_4(a)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{5}$$



$$E_{\text{KMnO}_4(b)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{3}$$



Conform legii echivalenței un echivalent de substanță reacționează cu un echivalent de KMnO_4 . Cea mai mică masă o are echivalentul KMnO_4 în mediu acid. Deci, oxidarea substanței în mediu acid (a) este cea mai convenabilă pentru că, în acest caz se consumă o cantitate minimă de KMnO_4 .

51. Ținând cont de stoichiometria reacțiilor care au loc, se obține pentru concentrația soluției expresia (1):

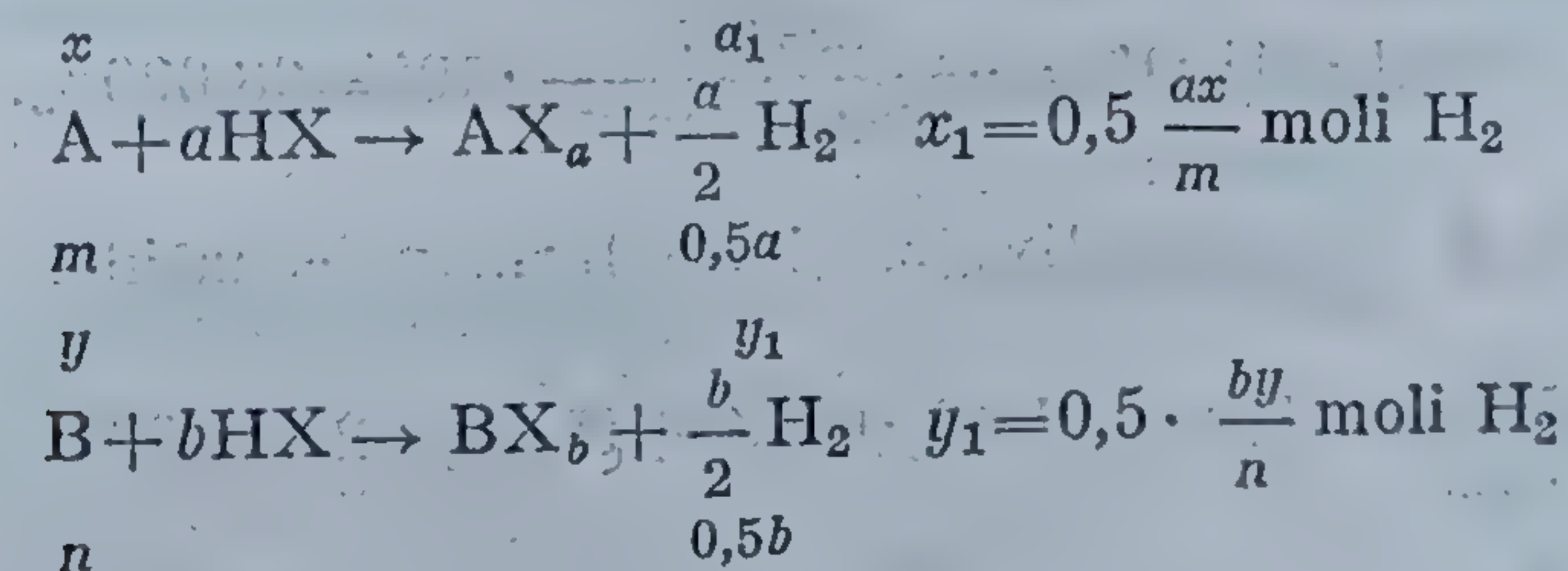
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\% = \frac{3M}{0,9809 - 6,75 \cdot 10^{-4} M} \cdot 100 \quad (1)$$

Pentru a afla intervalul în care este cuprins M punem următoarele condiții:

$$\begin{cases} 3(M+5) < 100 \\ 3M > 0 \end{cases} \quad \text{sau} \quad \begin{cases} M < 28,333 \\ M > 0 \end{cases} \quad \text{deci: } M \in (0, 28,333)$$

Dacă M este multiplu de 5, atunci el are valoarea numerică: $M=25$. Introducând această valoare în expresia (1) se obține pentru concentrație valoarea: 77,799%.

52. Ecuațiile generale ale reacțiilor care au loc sînt:



în care: A, B sînt metale de valență a respectiv b și mase moleculare m respectiv n
 HX — hidracid.

Conform datelor problemei se scrie raportul:

$$\frac{x}{y} = \frac{0,5 \frac{ax}{m}}{0,5 \frac{by}{n}} \quad \text{sau} \quad an = bm. \quad (1)$$

Discutînd relația (1) obținem următoarele cupluri de metale:

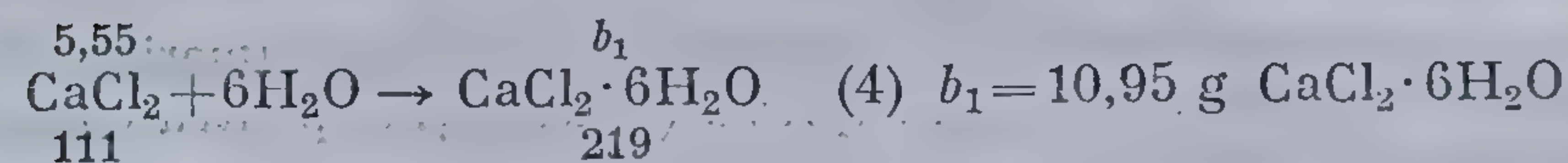
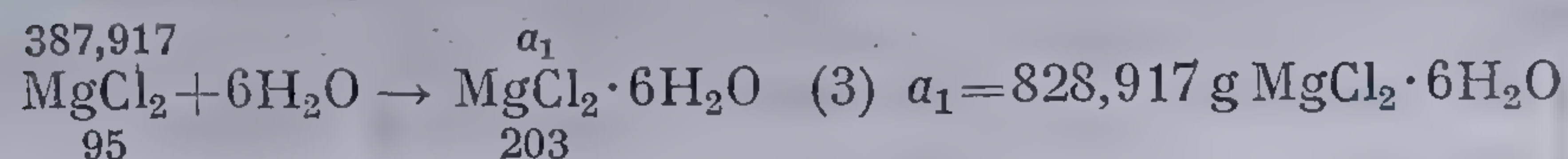
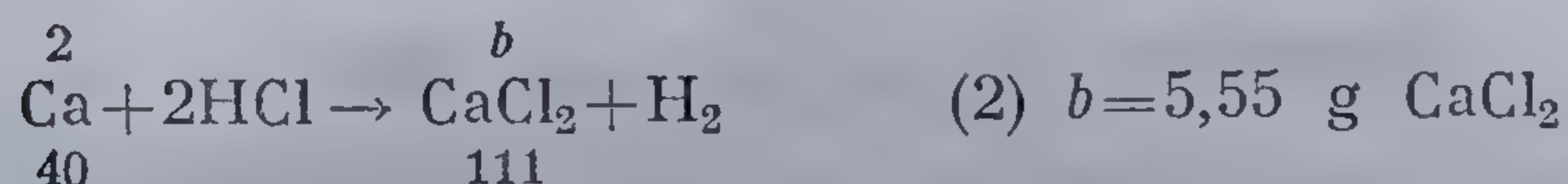
$\text{Mo}^{3+}; \text{Cu}^{2+}$ teoretic posibil

$\text{Mg}^{2+}; \text{Pt}^{4+}$ teoretic posibil

$\text{Co}^{2+}; \text{Sn}^{4+}$ teoretic posibil

$\text{Na}^+; \text{Ga}^{3+}$ practic posibil (aceasta fiind
și soluția unică a problemei).

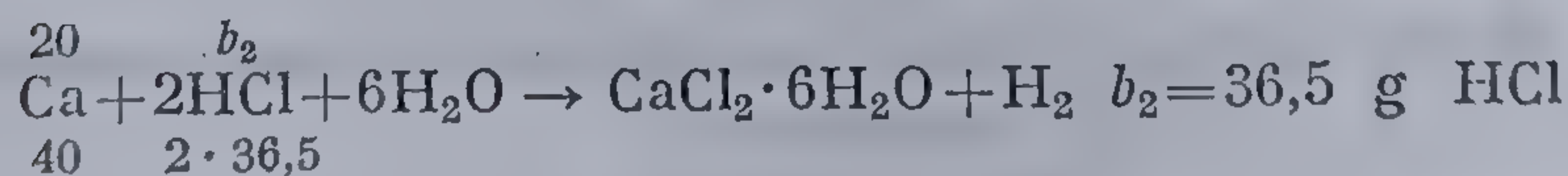
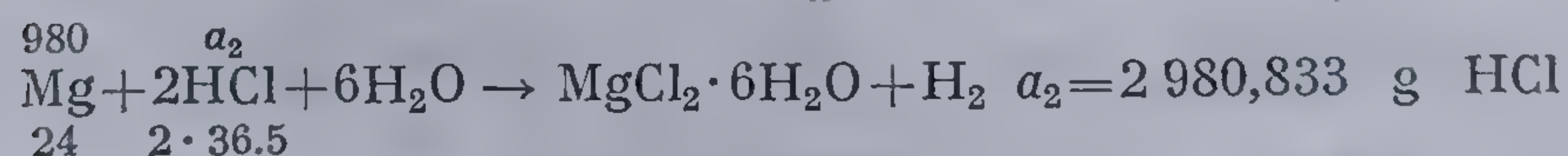
53. Ecuațiile reacțiilor sînt:



Puritatea clorurii de Mg cristalizată este:

$$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \% = \frac{828,917}{828,917 + 10,95} \cdot 100 = 98,696 \%$$

Din (1) și (3) respectiv (2) și (4) formăm ecuațiile:

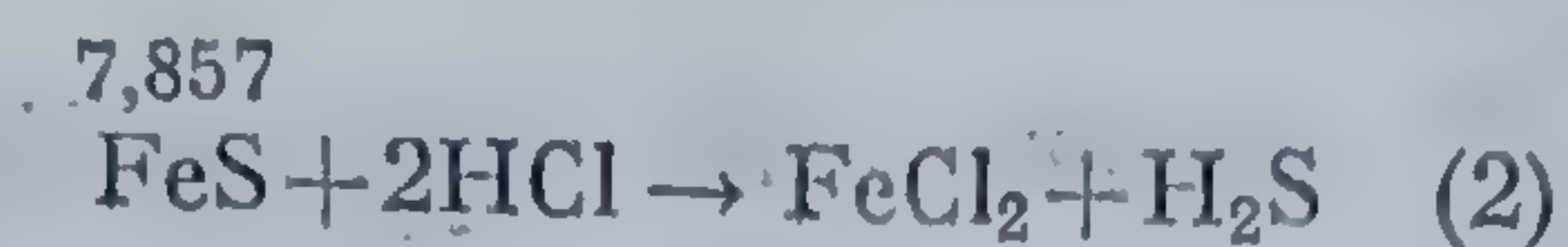
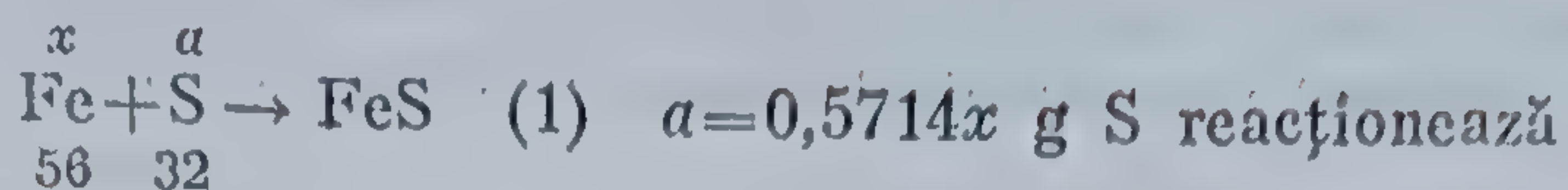


Consumul specific de HCl 10% va fi:

$$\frac{100}{10} (2 \, 980,833 + 36,5) = 30 \, 173,33 \text{ g} = 30,173 \frac{\text{kg sol HCl 10 \%}}{\text{kg MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

55. a) Notății: x — cantitatea (g) Fe care reacționează cu S
 y — cantitatea (g) de impurități din amestec.

Ecuatiile reactiilor sînt:



Din reac\citiile (1), (2), (3) rezult\c{a} c\c{a} dintr-un mol de Fe reac\c\ionat rezult\c{a} 1 mol de gaz. Deci num\c{a}rul de moli de Fe este:

$$\frac{4}{22,4} = 0,17857 \text{ moli sau } 10 \text{ g Fe.}$$

$$23 - 10 = 13 \text{ g care con\c\in:} \begin{cases} \text{g sulf total (reac\c\ionat + nereac\c\ionat)} \\ y \text{ g impurit\c{a}\c\i} \end{cases}$$

g sulf reac\c\ionat = $13 - 10,143 = 2,857 \text{ g}$
g Fe reac\c\ionat (x) cu $2,857 \text{ g S}$ rezult\c{a} din egalitatea:

$$0,5714x = 2,857 \text{ sau: } x = 5 \text{ g.}$$

Cantitatea de fier din amestec este: $10 \cdot \frac{100}{76,923} = 13 \text{ g.}$

Cantitatea de sulf din amestec este: $23 - 13 = 10 \text{ g.}$

Compozi\c\ia amestecului va fi: $\% \text{ Fe} = \frac{10}{23} \cdot 100 = 43,478\%$

$$\% \text{ imp.} = 13,044\%$$

$$\% \text{ S} = 43,478\%$$

Deci amestecul con\c\ine: $43,478 + 13,044 = 56,522\%$ fier, $43,478\%$ S.

Raportul masic $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{10}{10} = 1 : 1.$

Raportul m\c{a}r $\frac{\text{Fe}}{\text{S}} = \frac{10/56}{10/32} = 1 : 1,75.$

$$\text{b) } \eta = \frac{5}{10} \cdot 100 = 50\%$$

56. Nota\c\ie: Me — simbolul metalului de valen\c{a} x din care este confec\c\ionat\c{a} pl\c{a}cu\c{a}

m — masa metalului Me.

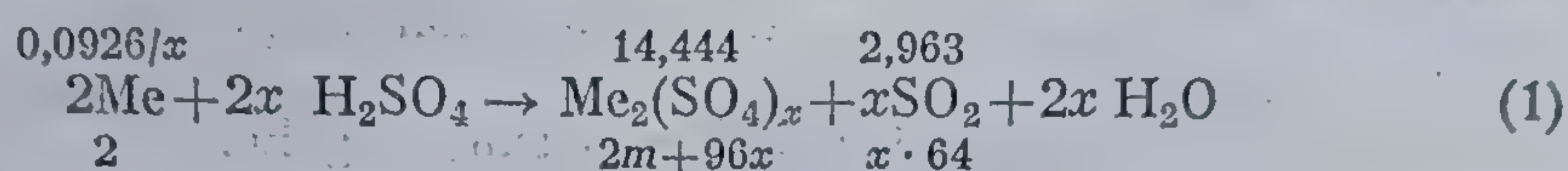
Pentru c\c{a} metalul Me nu dizlocuie H_2 \c\in reac\c\ia cu H_2SO_4 \c\enseamn\c{a} c\c{a} se g\c{a}se\c\te \c\in seria Beketov-Volta dup\c{a} hidrogen, fiind un metal

mai puțin activ (vezi anexa 8). De aceea, în urma electrolizei soluției care conține azotatul metalului $(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)$ se va depune Me și se va degaja O_2 . Numărul de echivalenți gram de metal depus la electroliză este:

$$-\frac{9\,928 \cdot \frac{90}{100}}{96\,500} = 0,0926 \text{ echiv. gram de Me.}$$

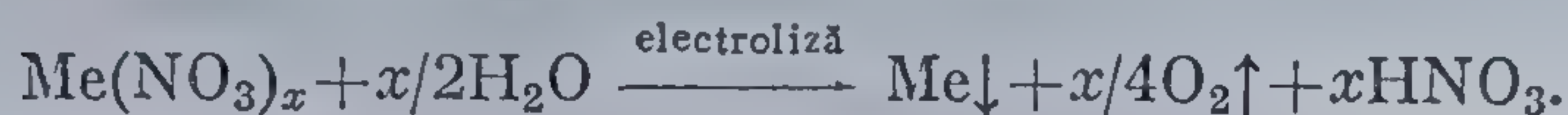
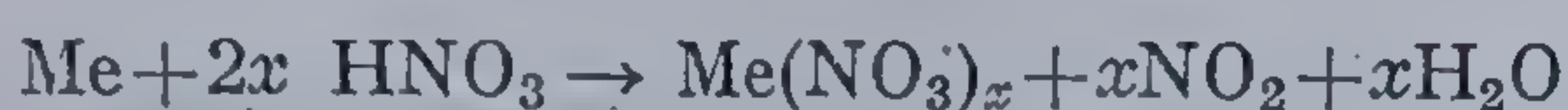
Numărul de moli de metal va fi: $0,0926/x$

În urma reacției cu H_2SO_4 gazul degajat va fi probabil SO_2 -ul:



Egalitatea: $\frac{0,0926}{2x} = \frac{2,963}{64x}$ se verifică, deci ecuația (1) este valabilă.

Au mai avut loc reacțiile:



Din ecuația (1) scriem proporția: $\frac{14,444}{2m+96x} = \frac{2,963}{64x}$ sau $m = 107,993x$.

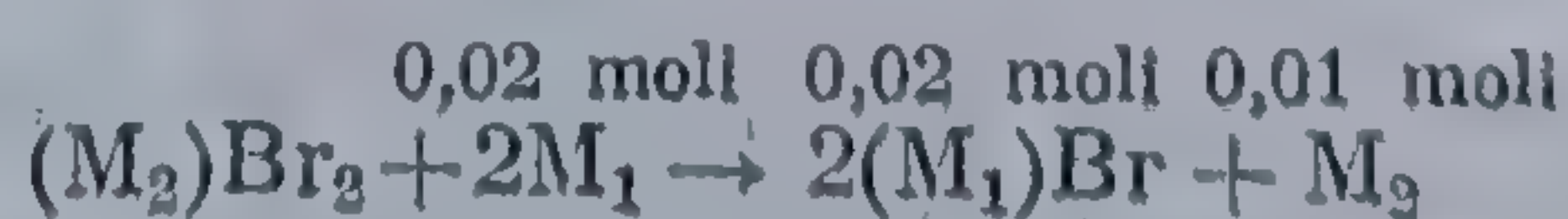
De aici rezultă pt. $x=1$ $m \cong 108$, iar $\text{Me} = \text{Ag}$.

Masa plăcuței va fi: $0,0926 \cdot 108 \cdot \frac{100}{90} \cdot 2 = 22,224 \text{ g.}$

Ecuațiile reacțiilor sînt:



57. a) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$\text{Formăm sistemul: } \begin{cases} 0,02(m_1 + 80) + 0,01m_2 = 2,78 \\ \frac{0,02m_1}{0,01m_2} = 1,05 \end{cases}$$

care are soluția: $m_1=39$ $M_1^I=K$
 $m_2=40$ $M_2^{II}=Ca$
 $X=CaBr_2$

b) Masa aliaj $=0,02m_1+0,01m_2=1,18$ g. Compoziția aliajului se determină analog problemei 43 a).

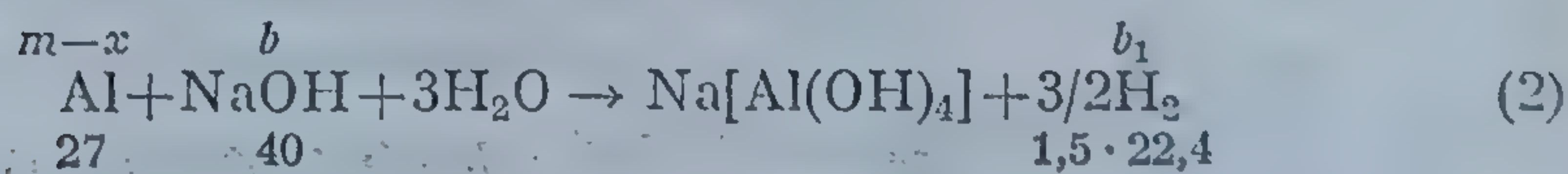
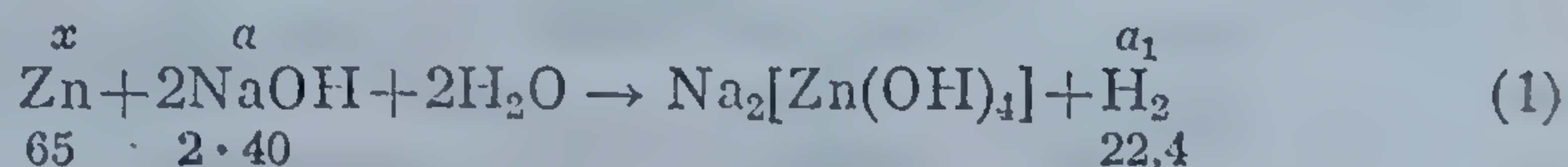
58. Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



Ca reacțiile să decurgă așa cum sînt descrise în problemă și să se desfășoare după stoichiometria ecuațiilor (1)–(4), trebuie ca raportul molar al metalelor în aliajul Ag–Au să fie 1 : 1. Titlul aliajului t va fi:

$$t = \frac{197}{197+108} = 0,646.$$

59. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



Notatii: x — masa Zn din amestec
 m — masa amestecului
 y — masa NaOH reacționat.

Din reacțiile (1) respectiv (2), rezultă: $a_1=0,3446x$ l H_2
 $b_1=1,2444m-1,2444x$ l H_2 .

Putem scrie relația: $1,2444m-0,8998x=35,84$ sau $1,383m-x=39,831$ ecuația (1).

Cantitățile de NaOH reacționate se calculează conform stoichiometriei reacțiilor (1) și (2):

$a=1,2308x$ g NaOH, respectiv $b=1,4815m-1,4815x$ g NaOH.

Masa soluției inițiale de NaOH va fi:

$$\frac{100}{35} (1,2308x+1,4815m-1,4815x+y)=4,2329m-0,7163x+2,8571y.$$

Masa sol. finală = masa sol. inițială + m — masa H_2 (degajat) =
 $= 5,2329m + 0,7163x + 2,8571y - 3,2$ g.

Scriem egalitatea:

$$\frac{1,155}{100} = \frac{5,2329m + 0,7163x + 2,8571y - 3,2}{100}$$

sau $110,8945y = 6,9266m + x - 4,2385$ ecuația (2).

Dacă $4,2329m - 0,7163x + 2,8571y$ g sol. crește cu $m - 3,2$ g

100 g sol. 21,21 g

De aici rezultă: $2,8571y - 0,7163x = 0,4819m - 15,0872$ ecuația (3).

Din ecuațiile (1), (2) și (3) formăm un sistem care are soluția:

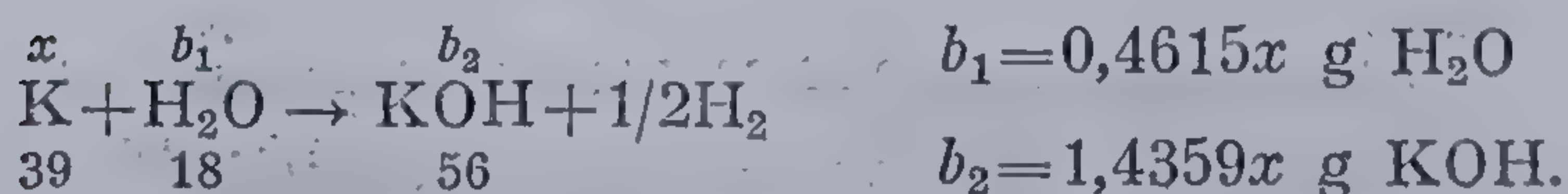
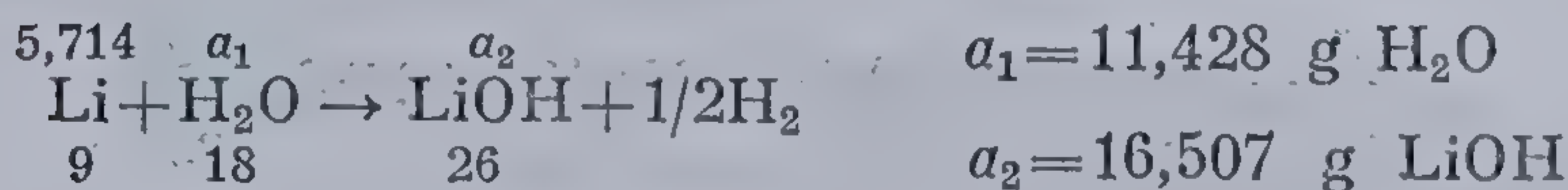
$$x = 6,856; y = 2,132; m = 33,758.$$

Compoziția aliajului se calculează analog problemei 57 pct. b).

Înlocuind pe x , y și m în expresiile respective se rezolvă pct. b) al problemei.

60. a) g Cu în aliaj = 20 g (reziduul metalic de pe filtru)

$$g \text{ Li în aliaj} = \frac{20}{3,5} = 5,714 \text{ g Li}$$



Notăție: x — masa (g) K în amestec.

Masa soluției rezultate = $(200 - 11,428 - 0,4615x)$ g H_2O + $(16,507 + 1,4359x)$ g baze = $205,079 + 0,9744x$ g.

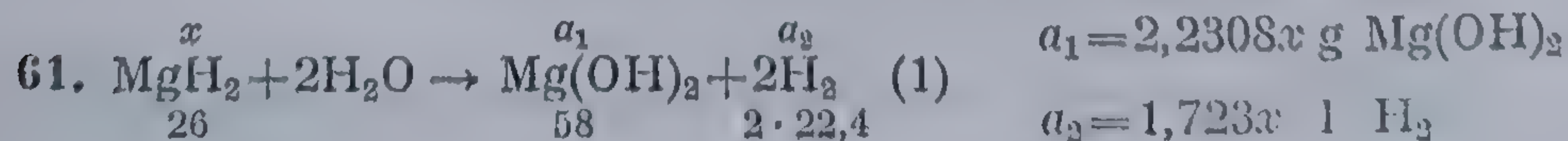
Exprimînd ecuația:

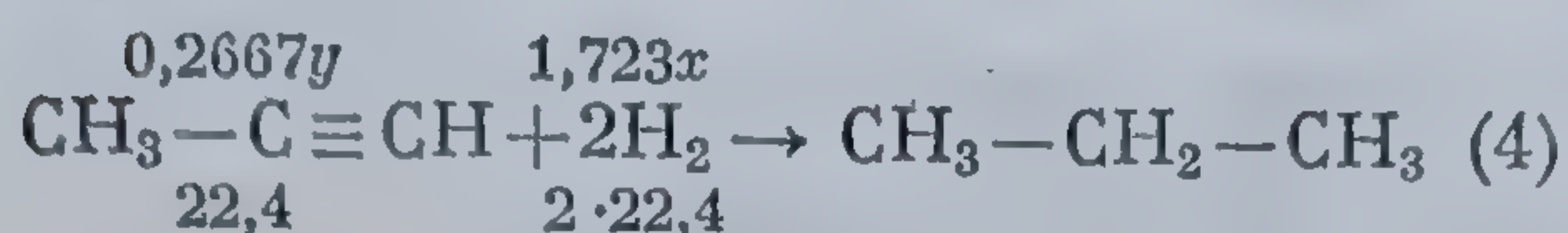
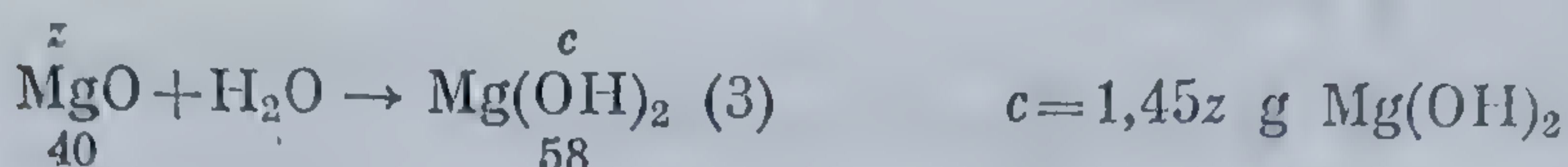
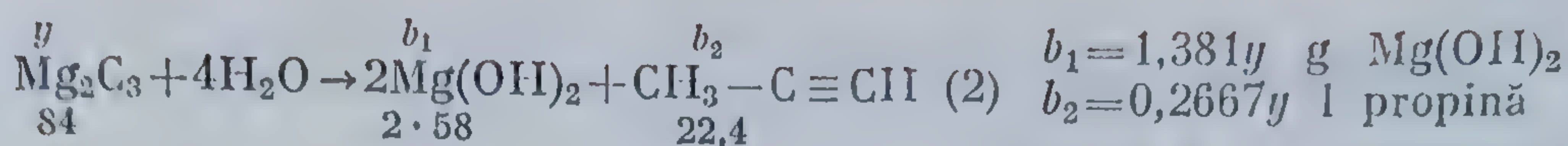
$$\frac{35}{100} = \frac{16,507 + 1,4359x}{205,079 + 0,9744x} \text{ obținem: } x = 50,482 \text{ g K.}$$

Masa aliajului = $5,714 + 20 + 50,482 = 76,196$ g.

Compoziția aliajului se calculează analog problemei 59 a).

b) Se rezolvă analog cu punctul a)





Notății: x — cantitatea (g) de MgH_2 din amestec
 y — cantitatea (g) de Mg_2C_3 din amestec
 z — cantitatea (g) de MgO din amestec
 a — cantitatea (g) de impurități din amestec.

Ținând cont de datele problemei și de cele calculate din reacțiile (1)–(4) formăm următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} x + y + z + a = 16 \\ 2,2308x + 1,381y + 1,45z + a = 24,2 \\ 1,723x + 0,2667y = 6,72 \\ 0,2667y \cdot 2 = 1,723x. \end{cases}$$

Acest sistem are soluția: $x=2,6$; $y=8,4$; $z=4$; $a=1$.

Compoziția amestecului se calculează analog problemei 60 a).

62. Ecuațiile reacțiilor sînt:



Înainte de introducerea gazului, incinta conținea:

$$0,5 \text{ vol. O}_2 + 0,5 \cdot 4 \text{ vol. N}_2 = 2,5 \text{ vol. gaze.}$$

Se introduce 1 vol. NO și rezultă 1 vol. NO_2 (cf. ec. (2)).

În incintă volumul va fi: $2 \text{ vol. N}_2 + 1 \text{ vol. NO}_2 = 3 \text{ vol. gaze.}$

$$\Delta p \% = \frac{0,5}{2,5} \cdot 100 = 20 \% \text{ este creșterea de presiune.}$$

De aici rezultă că tot NO s-a transformat în NO_2 .

Deci: $X=\text{NO}$; $Y=\text{NO}_2$; $Z=\text{N}_2$

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{T}{C}; \quad \rho_{\text{sol}} = \frac{0,5748}{0,4} = 1,437 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{g NaOH pur în soluție} = 10,8733 \cdot 1,437 \cdot \frac{40}{100} = 6,25 \text{ g NaOH.}$$

Din reacțiile (1) și (3) rezultă: $\frac{x_1}{3 \cdot 64} = \frac{6,25}{2 \cdot 40}$
 de unde: $x_1 = 15$ g Cu pur

$$x\% = \frac{15}{15,5} \cdot 100 = 96,774\%$$

$$\frac{y_1}{8 \cdot 63} = \frac{6,25}{2 \cdot 40}$$

de unde: $y_1 = 39,375$ g HNO_3

1 000 cm^3 y moli HNO_3

100 cm^3 $\frac{39,375}{63}$ moli HNO_3 $y = 6,25$ moli

Din reacția (3) rezultă: $\frac{6,25}{2 \cdot 40} = \frac{a_1}{69}$ $a_1 = 5,39$ g NaNO_2

$$\frac{6,25}{2 \cdot 40} = \frac{a_2}{85} \quad a_2 = 6,64 \text{ g } \text{NaNO}_3$$

iar: $z = a_1 + a_2 = 12,03$ g.

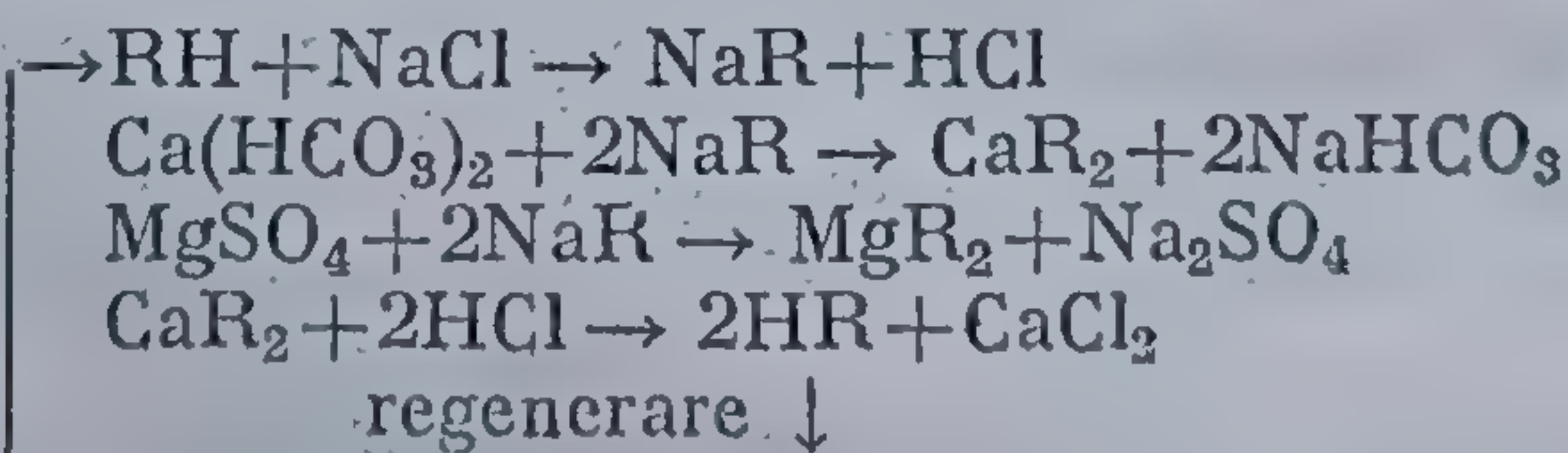
64. 10 kg cationit schimbă: $10 \cdot 10\,000 = 100\,000$ moli = 100 vali

150 · 1 000 l apă $100 \cdot \frac{56}{2} \cdot 1\,000$ mg CaO

1 l apă $d \cdot 10$ mg CaO

$d = 1,8667^\circ$ durezza.

Ecuațiile reacțiilor care au loc la dedurizare sînt:



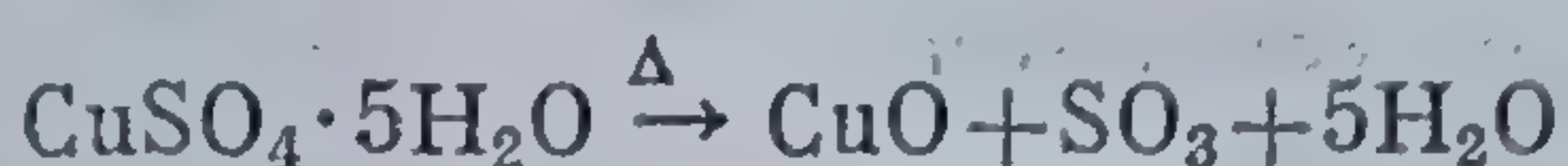
65. Grupa sulfonică $-\text{SO}_3\text{H}$ este puternic acidă și, în consecință, ea este ionizată complet în soluție apoasă și există deci în astfel de soluții numai sub forma $-\text{SO}_3^-$, iar grupa aminică apare în forma $-\text{NH}_3^+$. Din cauza aceasta, acidul sulfanilic nu formează săruri cu acizii și nu poate fi aciluat cu anhidridă acetică (nu conține grupa $-\text{NH}_2$); sarea de sodiu a acidului sulfanilic (ușor solubilă în apă) poate fi însă ușor aciluată (conține grupa $-\text{NH}_2$).

66. a) Structura $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ este:



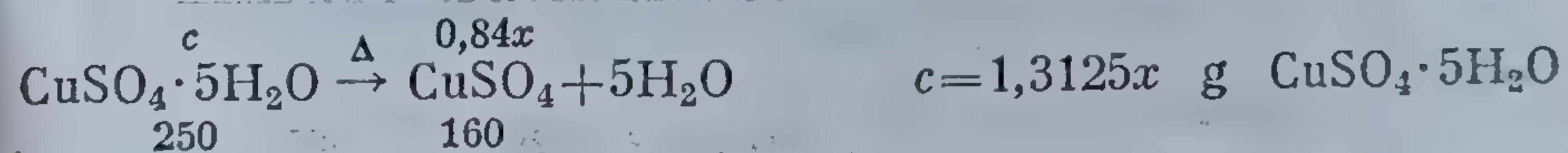
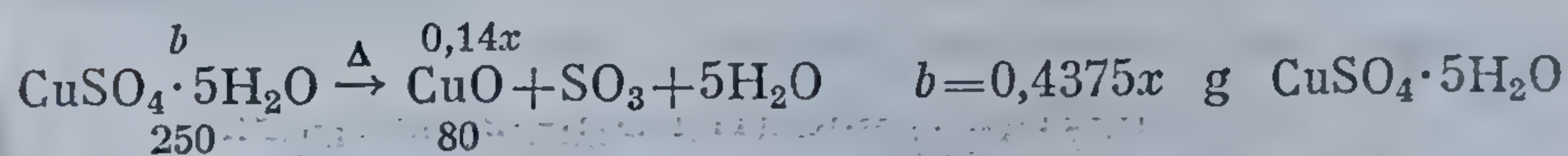
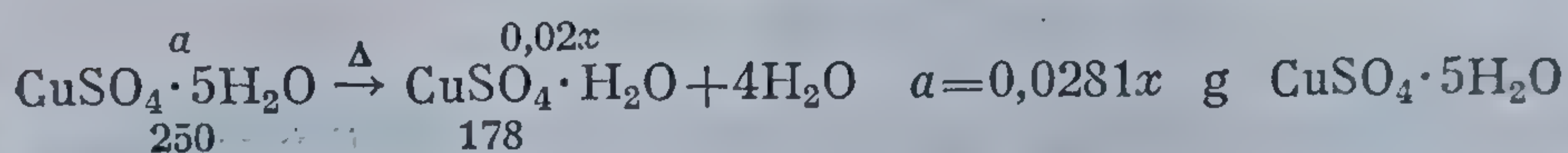
După cum se observă, o parte din apă este conținută în sfera a 2-a. Probabil că la calcinare, cristalohidratul pierde apa de cristalizare din prima sferă.

Reacțiile care au avut loc la calcinare sînt:

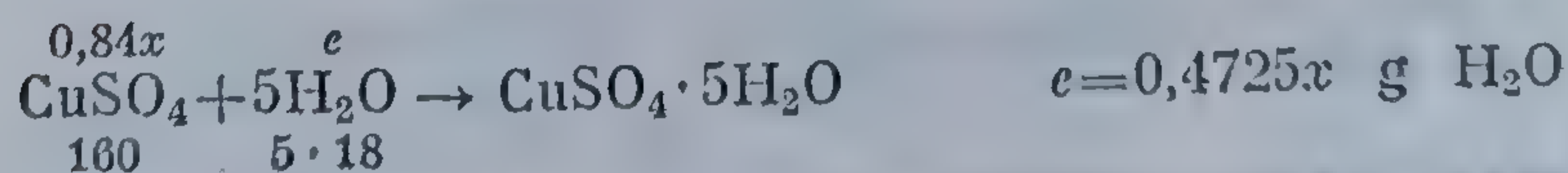
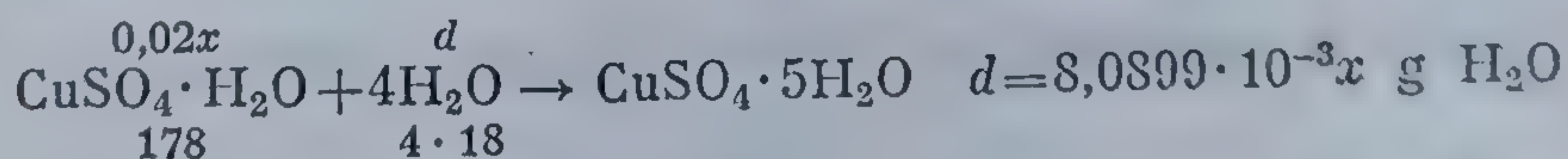


b) Notăție: x — cantitatea (g) de CuSO_4 anh. folosit pentru anhidrizare.

Această cantitate conține: $0,14x$ g CuO ; $0,02x$ g $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $0,84x$ g CuSO_4 .



Cantitatea de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ va fi: $0,0281x + 0,4375x + 1,3125x = 1,7781x$ g

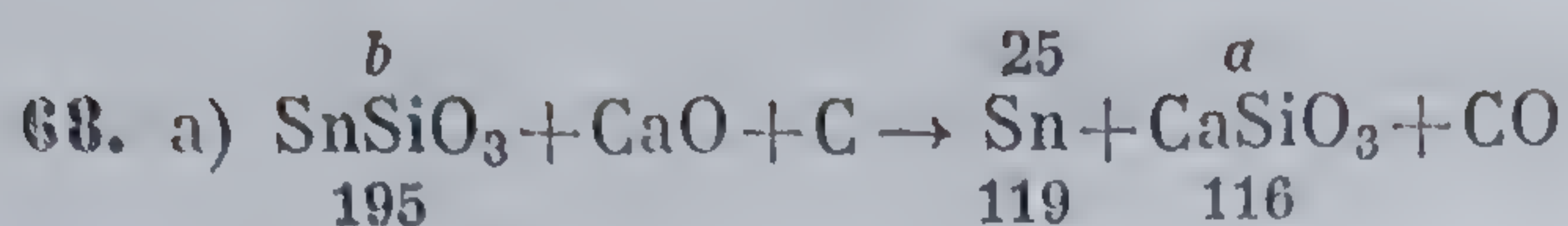


Cantitatea de apă va fi: $8,0899 \cdot 10^{-3}x + 0,4725x = 0,4806x$ g.

Putem scrie egalitatea:

$$0,4806x = \frac{5}{100} \cdot 500 \text{ de unde: } x = 52,02 \text{ g } \text{CuSO}_4 \text{ anh. folosit pentru anhidrizare}$$

$$\text{g } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ folosit la anhidrizare} = 1,7781x = 1,7781 \cdot 52,02 = 92,497 \text{ g.}$$



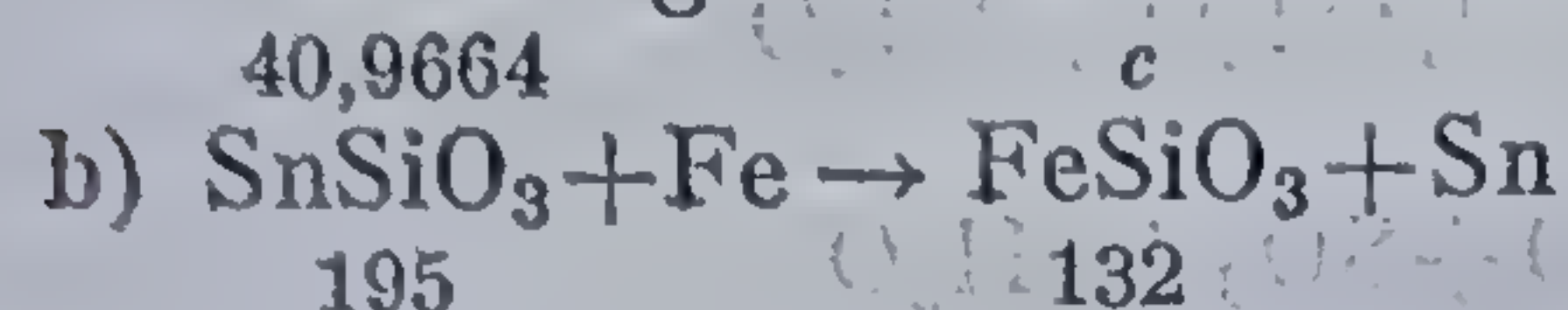
$$a = 24,3697 \text{ g CaSiO}_3$$

$$b = 40,9664 \text{ g SnSiO}_3 \text{ pur}$$

$$\text{Cantitatea de impurități} = 75 - 24,3697 = 50,6303 \text{ g.}$$

$$\text{Cantitatea de zgură} = 40,9664 + 50,6303 = 91,5967 \text{ g.}$$

$$\text{Puritatea zgurii va fi: } 44,725\%.$$



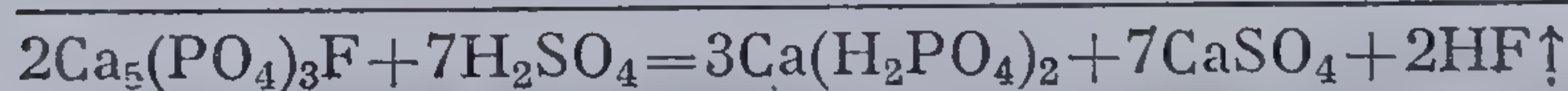
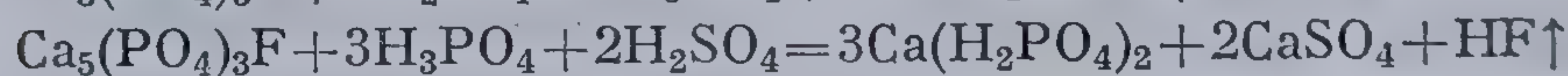
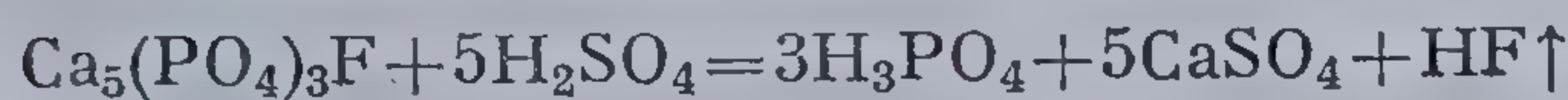
$$c = 27,7311 \text{ g FeSiO}_3.$$

Amestecul obținut după prelucrare conține:

27,7311 g	FeSiO ₃
25 g	Sn
50,6303 g	impurități
Total:	103,3614 g amestec

$$\% \text{ Sn} = \frac{25}{103,3614} \cdot 100 = 24,187\%.$$

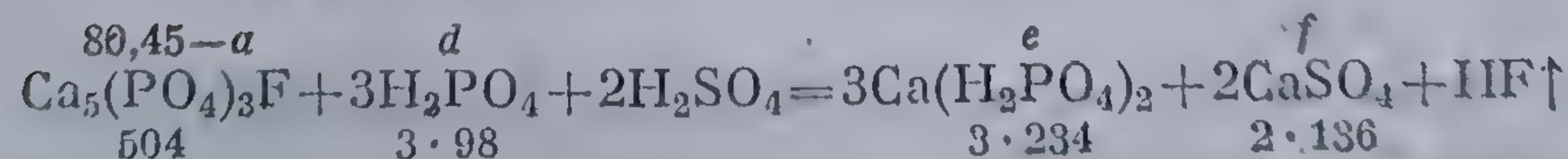
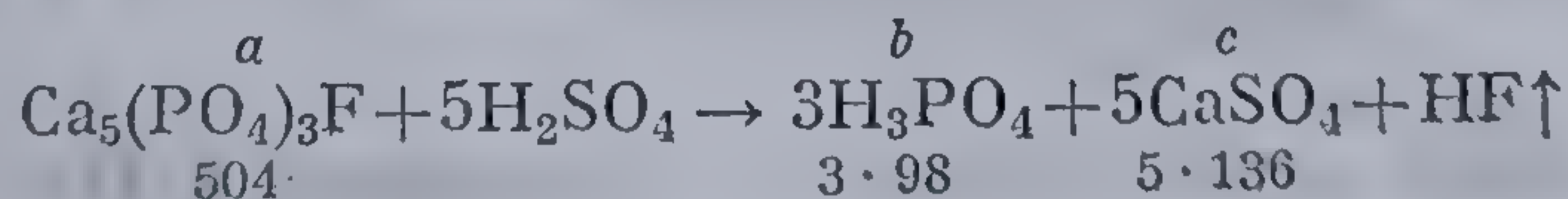
70. a) Ecuațiile reacțiilor care intervin în proces sînt următoarele:



$$\text{b) } M_{\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}} = 504$$

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = 3 \cdot 31 \cdot \frac{142}{2 \cdot 31} \cdot \frac{1}{504} = 42,262\% \text{ P}_2\text{O}_5 \text{ în fluoroapatita pură.}$$

$$\text{Puritatea fluoroapatitei de Kola} = \frac{34}{42,262} \cdot 100 = 80,45\%$$



$$b = 0,5833a \text{ g H}_3\text{PO}_4$$

$$c = 1,3492a \text{ g CaSO}_4$$

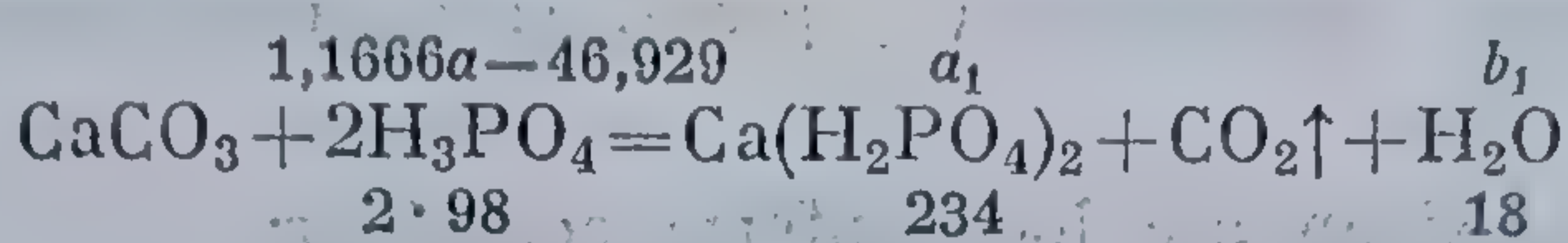
$$d = 46,929 - 0,5833a \text{ g H}_3\text{PO}_4 \text{ reacționat}$$

$$e = 112,055 - 1,3928a \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$$

$$f = 43,417 - 0,5397a \text{ g CaSO}_4$$

$$\text{g P}_2\text{O}_5 \text{ în } e \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 = \frac{112,055 - 1,3928a}{234} \cdot 142 = 68 - 0,8452a$$

$b - d = 0,5833a - 46,929 + 0,5833a = (1,1666a - 46,929) \text{ g H}_3\text{PO}_4$ nereacționat (care conferă aciditate)



$$a_1 = (1,3928a - 56,0275) \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$$

$$b_1 = (0,107a - 4,3098) \text{ g H}_2\text{O}$$

$$\text{g P}_2\text{O}_5 \text{ în } a_1 \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 = \frac{1,3928a - 56,0275}{234} \cdot 142 = 0,8452a - 34$$

$$\text{Total g P}_2\text{O}_5 \text{ în superfosfat} = 68 - 0,8452a + 0,8452a - 34 = 34 \text{ g}$$

$$\text{Superfosfatul va conține: } \begin{cases} 1,3492a \text{ g CaSO}_4 \\ 112,055 - 1,3928a \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \\ 43,417 - 0,5397a \text{ g CaSO}_4 \\ 1,3928a - 56,025 \text{ g Ca(H}_2\text{PO}_4)_2 \\ 0,107a - 4,3098 \text{ g H}_2\text{O} \\ 19,55 \text{ g impurități} \end{cases}$$

$$\text{Total g superfosfat} = 0,9165a + 114,6847$$

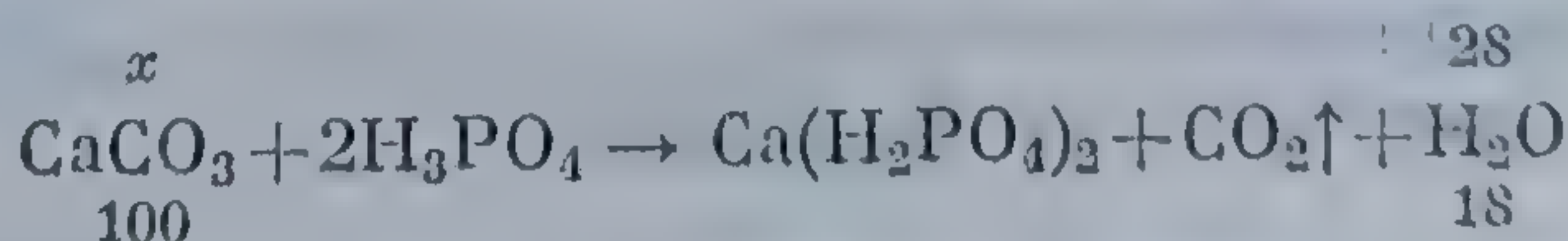
$$\frac{19,5}{100} = \frac{34}{0,9165a + 114,6847} \text{ de unde rezultă: } a = 65,111$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 \% \text{ în superfosfatul pur} = \frac{34}{0,8095a + 99,4445} \cdot 100 = 22,3461 \%$$

$$\text{Puritatea superfosfatului} = \frac{19,5}{22,3461} \cdot 100 = 87,2636 \%$$

$$\text{c) \% H}_2\text{O în superfosfat} = \frac{0,107a - 4,3098}{0,9165a + 114,6847} \cdot 100 = 1,524 \%$$

$$1837 \cdot \frac{1,524}{100} \cong 28 \text{ kg apă}$$



$$x = 155,556 \text{ kg CaCO}_3$$

$$\text{d) } u \% = \frac{0,107a - 4,3098}{0,9165a + 114,6847 - 0,107a - 4,3098} \cdot 100 = 1,6293 \%$$

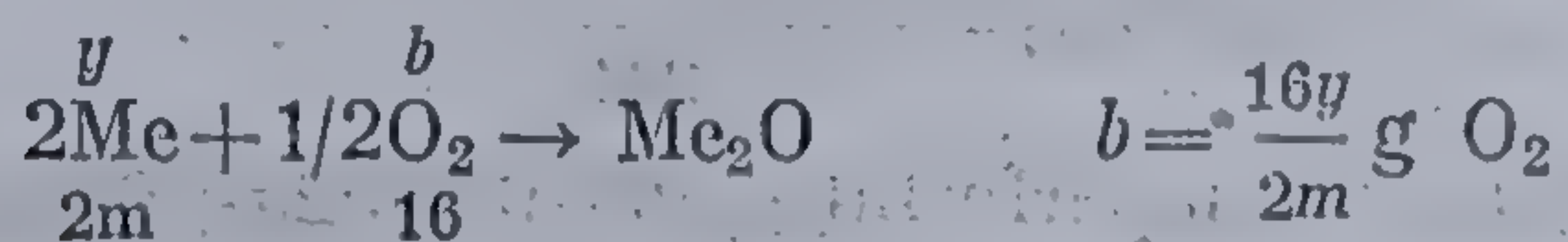
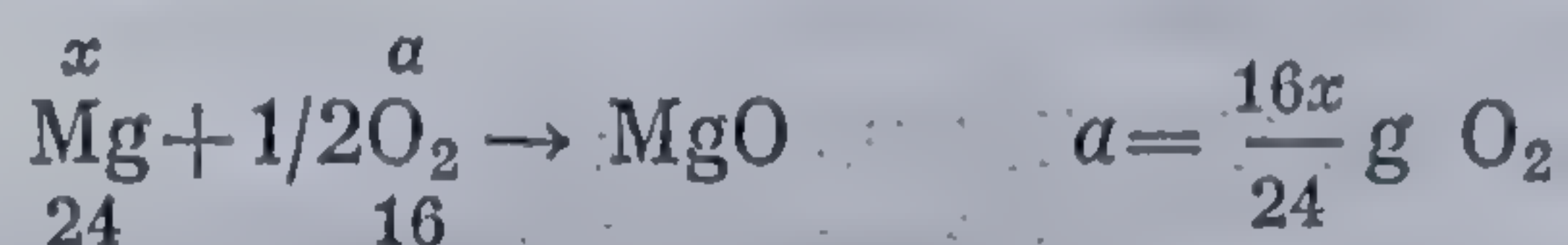
2.5. SUBSTANȚE SOLIDE ȘI GAZOASE

2.5.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Se arde în oxigen un aliaj de Mg și Me — metal alcalin, masa oxigenului consumat fiind egală cu masa aliajului. Să se identifice Me și să se determine compoziția (% greut. și % moli) aliajului binar.

Rezolvare

Arderea în oxigen are loc conform ecuațiilor:



Notatii: x — masa Mg din aliaj

y — masa Me din aliaj

m — masa moleculară a Me.

Conform datelor problemei putem scrie egalitatea:

$$\frac{16x}{24} + \frac{16y}{2m} = x + y \quad \text{de unde: } m = \frac{8y}{0,333x + y} \quad (1)$$

Se discută relația (1):

pentru $m=7$ rezultă $y=2,331x$ de unde deducem: $\text{Me}=\text{Li}$

$m=23$ rezultă $y < 0$

$m=39$ rezultă $y < 0$

ș.a.m.d.

Aliajul va conține:

		% greut.	% moli
Mg:	x g	30,021%	11,121% Mg
Li:	$2,331x$ g	69,979%	88,879% Li

2. 1 mol MgO reacționează total cu o cantitate — egală în grame — de hidracid. Care este formula acestuia?

R: HF.

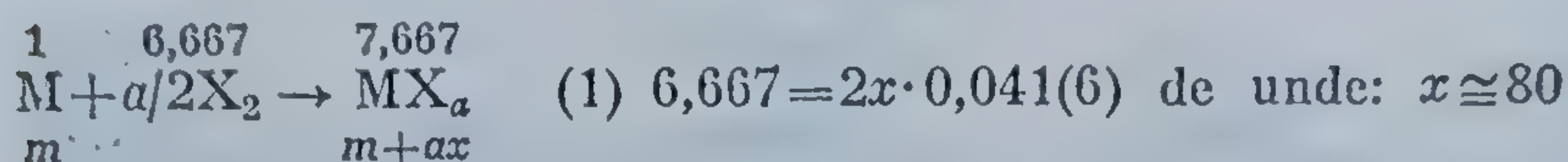
3. Se obțin 5 g reziduu la trecerea a 2,24 l H_2 peste 6,(2) g oxid feros. Randamentul în produs fiind ideal, să se explice acest rezultat.

R: oxidul feros are puritatea 88,393%.

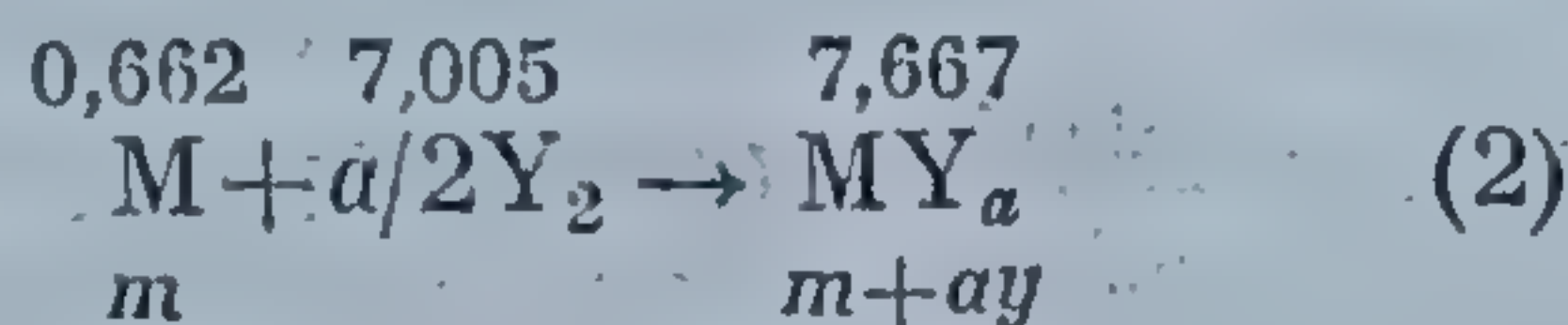
4. 1 g metal M reacționează cu 0,041(6) moli halogen X_2 rezultând 7,667 g produs. Aceeași cantitate de produs rezultă și din reacția a 7,005 g halogen Y_2 cu același metal M. Să se determine: a) formulele substanțelor M, X_2 , Y_2 ; b) care este masa și compoziția (% greutăți și % moli) amestecului binar obținut prin amestecarea produselor celor două reacții. Cât (%) metal conține acesta?

Rezolvare

a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



X este Br.



Notatii: m — masa atomică a metalului M
 x — masa atomică a halogenului X
 y — masa atomică a halogenului Y
 a — valența metalului M.

Conform legii echivalențelor putem scrie relațiile:

$$\frac{E_M}{E_X} = \frac{m}{x} \text{ sau: } \frac{\frac{m}{a}}{x} = \frac{1}{6,667} \text{ de unde: } \frac{m}{a} = \frac{x}{6,667} \quad (3)$$

$$\frac{E_M}{E_Y} = \frac{m}{y} \text{ sau: } \frac{\frac{m}{a}}{y} = \frac{0,662}{7,005} \text{ de unde: } \frac{m}{a} = \frac{0,662y}{7,005} \quad (4)$$

Din relațiile (3) și (4) rezultă: $\frac{x}{0,667} = \frac{0,662y}{7,005}$ sau $y = 1,587x$.

Din ecuația (1), rezultă:

$$\frac{1}{m} = \frac{0,667}{a/2 \cdot 2 \cdot 80}$$

care după simplificare dă: $m = 12a$.

Discutînd relația $m = 12a$, obținem:

- pentru $a=1$ $m=12$ nu convine
- pentru $a=2$ $m=24$ convine; M este Mg
- pentru $a=3$ $m=36$ nu convine
- pentru $a=4$ $m=48$ care corespunde Ti dar acest metal se izolează în stare pură doar în prezența gazelor rare. Cum în reacție

intră 1 g metal (pur), fără a fi amenajate condiții speciale, considerăm că această soluție nu convine problemei de față ș.a.m.d.

De aici rezultă: $m=24$; $x=80$; $y=1,587x=127$ (corespunde I).

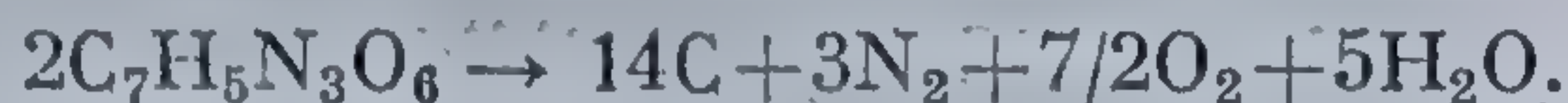
Deci: M este Mg; X_2 este Br_2 ; $Y_2=I_2$.

b) AMESTEC BINAR

Substanța	Cantitate (g)	Nr. moli	Compoziție	
			% greut.	% moli
MgBr ₂	7,667	0,0417	50	61,961
MgI ₂	7,667	0,0256	50	38,039
Total	15,334 g	0,0673 moli		

$$\% \text{ Mg} = \frac{1+0,662}{15,334} \cdot 100 = 10,839\%.$$

5. Într-o incintă rezistentă de volum 10 l, are loc explozia unei cantități de x moli trotil (de volum neglijabil), după reacția:



După explozie și aducerea la temperatura inițială (la care vaporii de apă nu condensează), se constată o creștere a presiunii de 2,68 ori, față de presiunea inițială p_i . Se cere: a) să se determine valoarea lui x ; b) să se găsească o relație $T=f(p_i)$.

Particularizare: $p_i=5$.

R: a) $x=0,13$; b) $T=273,17p_i$; $T \cong 1\,093^\circ\text{C}$.

6. Calculați cantitatea de căldură necesară pentru a transforma 16 g gheață de la -10° în vaporii la 100°C .

Se dau:

— entalpia de vaporizare a apei la $100^\circ\text{C}=40,546\text{ kJ/mol}$;

— entalpia de topire a gheții la $0^\circ\text{C}=6,062\text{ J/mol}$;

— căldura specifică a gheții $=2\,090\text{ J/kg}\cdot\text{grd}$.

— căldura specifică a apei $=4\,180\text{ J/kg}\cdot\text{grd}$.

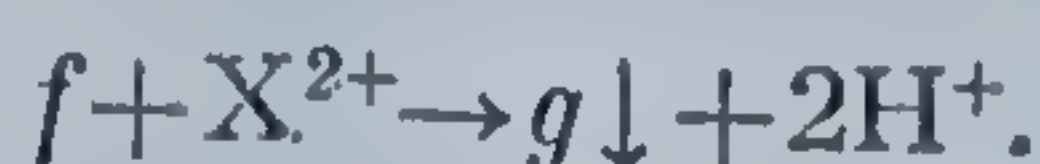
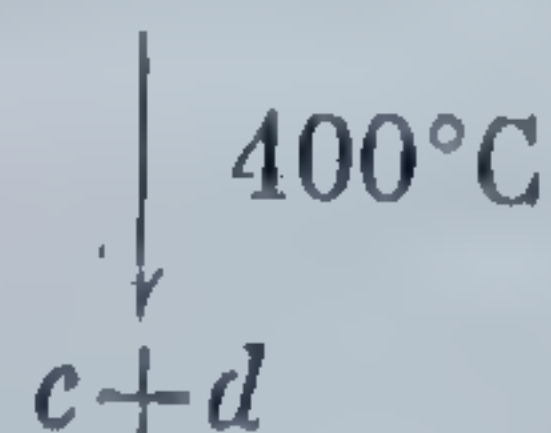
R: $7\,063,828\text{ J}$.

7. Conversia SO_2 la SO_3 are loc la $400-600^\circ\text{C}$ în urma trecerii peste catalizatori avînd la bază pentaoxidul de vanadiu.

Catalizatorii de acest tip conțin: 6—11% V_2O_5 , 10—16% K_2O și 78—79% Al_2O_3 . Care este intervalul de variație a conținutului de oxigen în acești catalizatori?

R: 42,0067%—43,7138%.

8. Gospodinele folosesc sarea de măcriș pentru scoaterea petelor de rugină. Această sare se poate obține plecând de la compusul f care intervine în următoarea schemă de reacții:



Compusul f se găsește în stare cristalină și se folosește în chimia analitică pentru determinarea cantitativă a ionului X^{2+} . Se cere: a) identificați substanțele $a - g$ și ionul X^{2+} care intervin în schema de mai sus; b) pe ce proprietate a compusului f se bazează întrebuințarea lui ca ingredient în sarea de măcriș (folosită în uzul casnic); c) ce cantități de substanță f și de sare de măcriș se pot obține din 73,81 kg substanță solidă a , de puritate 68,33%, dacă randamentul de obținere a cristalelor de acid este 90% și a celor de sare din acesta, 75%.

R: a) a : NaOH ; b : CO ; c : H_2 ; d : $(\text{COONa})_2$; e : H_2SO_4 ; f : $(\text{COOH})_2$; g : $(\text{COO})_2\text{Ca}$; X^{2+} : Ca^{2+} ; b) acidul oxalic este un reducător; c) 71,487 kg $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 54,0408 kg $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

9. Amestecul binar de CuO și Fe_3O_4 își scade masă cu 23,793% în urma reducerii totale cu H_2 la 200–500°C. Care este compoziția procentuală — în moli și greutate — amestecului inițial și raportul numărului de atomi de metale în amestecul redus.

R: % moli: 74,36% CuO ; 25,64% Fe_3O_4 ; % greut.: 50% CuO ; 50% Fe_3O_4 ; atomi $\text{Cu}/\text{Fe} = 1/1,0344$.

10. Prin încălzirea sării acide A a acidului sulfuric — care conține 19,167% (greut.) metal — rezultă un amestec ternar solid B și un gaz cu 90% (greut.) anhidridă acidă. Cunoscând că 4% (moli) din sarea A rămân ne transformați după încălzire, determinați: a) formula chimică a sării acide A; b) compoziția (% moli și % greut.) amestecului ternar B și compoziția (% vol.) gazului; c) randamentul transformării (prin încălzirea) sării A în sulfat.

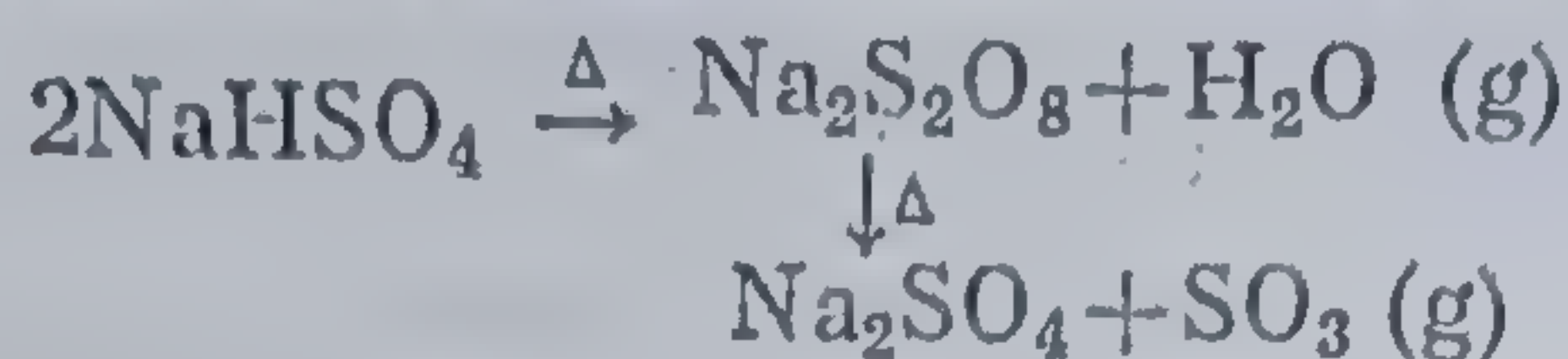
Rezolvare

a) Sarea A are formula generală: $\text{Me}(\text{HSO}_4)_x$ iar $M_A = m + 97x$. Exprimând procentul de Me obținem relația:

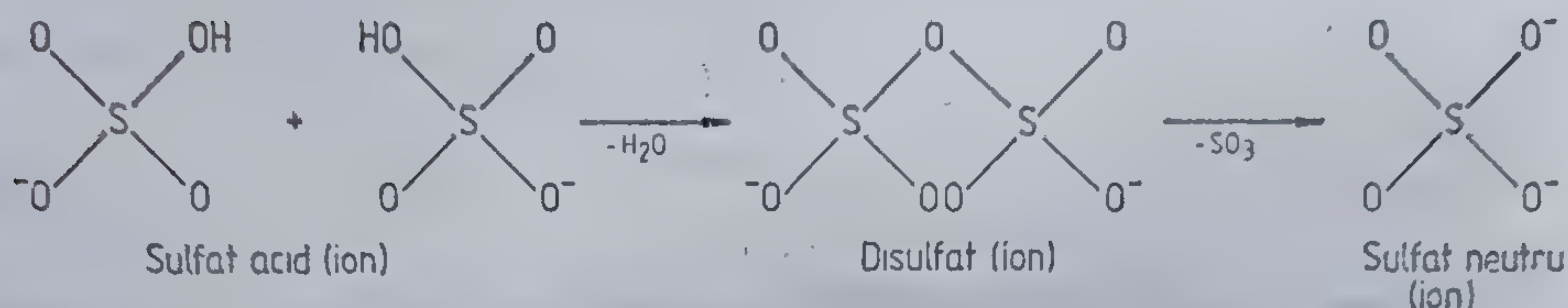
$$\frac{19,167}{100} = \frac{m}{m + 97x} \text{ de unde } m = 23x \text{ iar pentru } x = 1$$



b) Ecuația reacției care se produce la încălzire este următoarea:

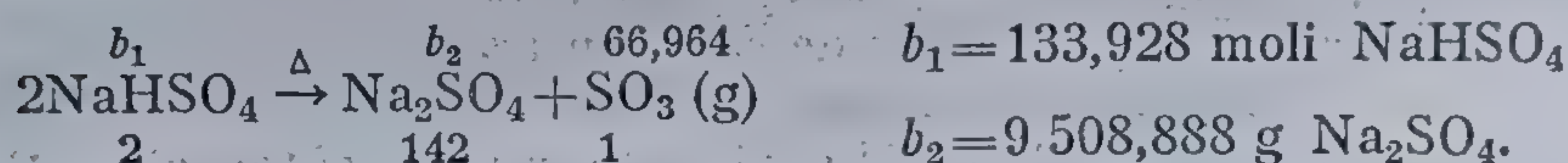
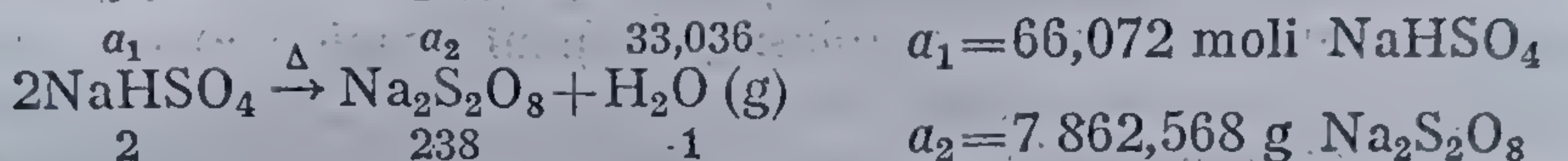


sau:



Gazul obținut la încălzire conține în % greut.: 66,964% SO₃ și 33,036% H₂O.

Reacțiile se mai pot scrie:



Notatie: x — nr. moli A netransformați.

Putem scrie egalitatea:

$$\frac{4}{100} = \frac{x}{66,072 + 133,928 + x}$$

de unde: $x = 8,333$ moli A netransformați.

AMESTECUL B CONȚINE

Component	Masa component (g)	Nr. moli component	Compoziția % greut.	amestecului B % moli
NaHSO ₄	1 000	8,333	5,443	7,692
Na ₂ S ₂ O ₈	7 862,568	33,036	42,798	30,495
Na ₂ SO ₄	9 508,888	66,964	51,759	61,813

Total: 18371,456 g amestec B 108,333 moli amestec B

c)
$$\eta = \frac{\text{Nr. moli NaHSO}_4 \text{ transformați în Na}_2\text{SO}_4}{\text{Nr. moli NaHSO}_4 \text{ supuși încălzirii}} \cdot 100$$

$$\eta = \frac{133,928}{66,072 + 133,928 + 8,333} \cdot 100 = 64,286 \%$$

11. Un amestec de sulfati de calciu și fier (Fe²⁺) se încălzește (până când degajarea de gaz încetează) progresiv mai întâi până la 600°C și

apoi pînă la 1 250°C captîndu-se de fiecare dată același volum de gaze. Transformările fiind totale, să se determine: a) compozițiile (% moli și % greut.) amestecurilor solide — inițial și final; b) compoziția (% vol. și % greut.) gazelor rezultate după fiecare etapă a încălzirii și raportul maselor acestora.

R: a) am. inițial conține: % moli: 36,435% CaSO_4 ; 63,565% FeSO_4 ; % greut.: 33,9% CaSO_4 ; 66,1% FeSO_4 ; am. final conține: % moli: 36,435% CaO ; 63,565% FeO ; % greut.: 30,836% CaO ; 69,164% FeO ; b) % vol.: 66,667% SO_2 ; 33,333% O_2 ; % greut.: 80% SO_2 ; 20% O_2 ; $m_1/m_2=1:1,745$.

12. Se hidrogenază cu randament 98,8% benzenul în prezență de nichel Raney drept catalizator, obținîndu-se produsul ciclic saturat Y. Știind că se lucrează cu un exces de hidrogen de 15%, determinați volumul de gaz necesar pentru fabricarea a 156 t produs Y de puritate 91%. Scrieți formula chimică a acestui produs.

R: C_6H_{12} ; $132,19 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ H}_2$.

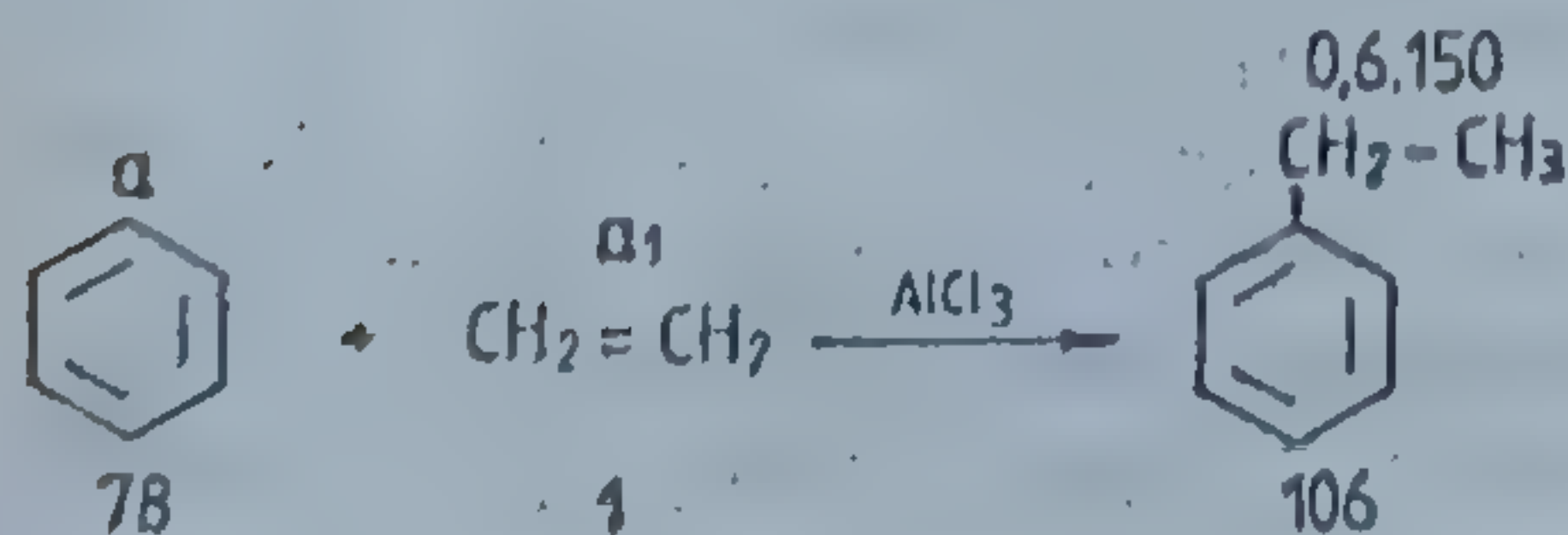
13. Stirenul se fabrică din benzen avînd ca etapă intermediară obținerea etilbenzenului. Cunoscînd randamentele: etapei intermediare 95% și etapei finale 90%, determinați: a) randamentul de fabricare a stirenului și scrieți ecuațiile reacțiilor care au avut loc; b) scrieți formula cauciucului Buna-S care folosește la preparare stirenul obținut la punctul a).

R: 85,5%.

14. În urma reacției de alchilare Friedel-Crafts a benzenului cu etenă în prezență de AlCl_3 rezultă 150 t masă de reacție. Aceasta are următoarea compoziție procentuală în greutate: 60% etilbenzen, 9% dietilbenzen, 2% trietilbenzen restul benzen. Să se determine: a) cantitățile de benzen și etenă introduse în procesul de fabricație; b) raportul molar al componentelor în masa de reacție; c) raportul cantităților de benzen folosite pentru obținerea produselor alchilate; d) raportul masic și molar al reactanților, știind că numai 90% din cantitatea de etenă introdusă reacționează; e) randamentul în etilbenzen și conversia în produși alchilați.

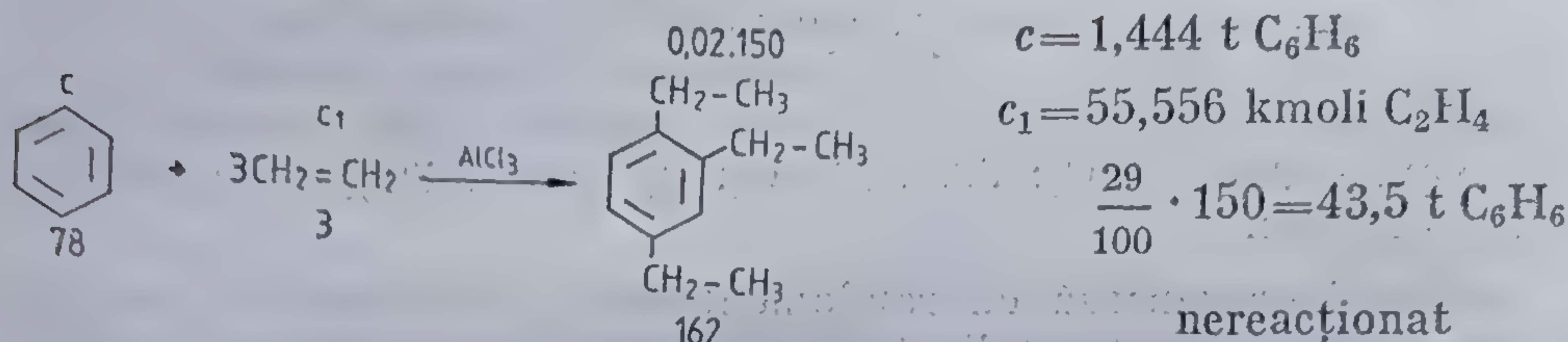
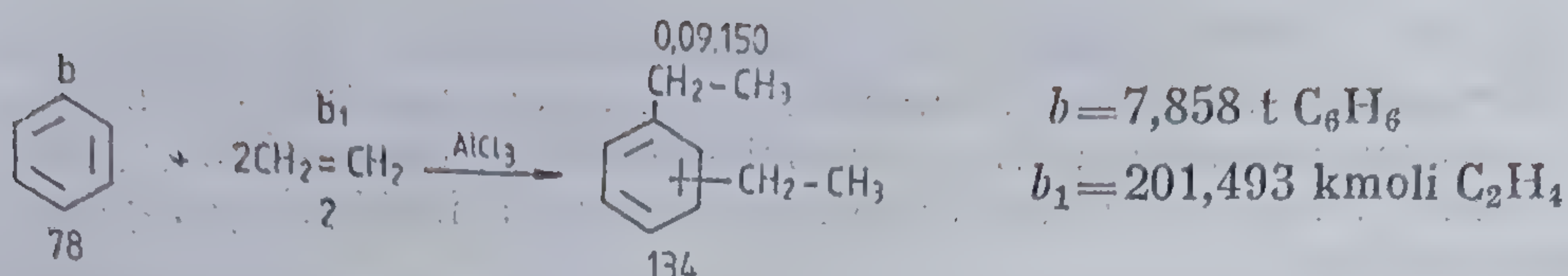
Rezolvare

a, d) Ecuațiile reacțiilor care au avut loc sînt:



$$\alpha = 66,226 \text{ t C}_6\text{H}_6$$

$$\alpha_1 = 849,057 \text{ kmoli C}_2\text{H}_4$$



Total C_6H_6 introdus = 119,028 t

Total C_2H_4 reacționat = 1 106,106 kmoli respectiv 30,971 t C_2H_4

C_2H_4 introdus = $\frac{100}{90} \cdot 1\,106,106 = 1\,229 \text{ kmoli}$ respectiv 34,412 t C_2H_4 .

$$\frac{t \text{ C}_6\text{H}_6}{t \text{ C}_2\text{H}_4} = \frac{119,028}{34,412} = 3,459 : 1$$

$$\frac{\text{kmoli C}_6\text{H}_6}{\text{kmoli C}_2\text{H}_4} = \frac{1\,526}{1\,229} = 1,2417 : 1$$

b) $\text{MEB} : \text{DEB} : \text{TEB} : \text{B} = \frac{90}{106} : \frac{13,5}{134} : \frac{3}{162} : \frac{43,5}{78} = 45,892 : 5,405 : 1 : 30,146$

c) $m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{MEB}} : m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{DEB}} : m_{\text{C}_6\text{H}_6\text{TEB}} = 66,226 : 7,858 : 1,444 = 45,863 : 5,442 : 1$

e) $\eta_{\text{MEB}} = \frac{849,057}{1\,229} \cdot 100 = 69,085\%$

$x_{\text{PA}} = \frac{1106,106}{1\,229} \cdot 100 = 90\%$

15. Cumenul se fabrică cu randament 96% prin alchilarea Friedel-Crafts în prezență de AlCl_3 a benzenului cu propenă. Prin dehidrogenarea acestuia în prezență de amestec de oxizi metalici drept catalizator, se obține o substanță X folosită în practică pe scară largă, în fabricarea cauciucului sintetic. La o trecere prin reactorul de dehidrogenare se obține o conversie de 56% și o conversie utilă de 42%. Se cere: a) scrieți formula substanței X și a cauciucului sintetic obținut prin copolimerizare cu butadienă; b) Calculați cantitatea de substanță X de concentrație 98,9%, fabricată din 600 t benzen care se introduce

în exces de 2% față de cantitatea stoichiometric necesară; c) determinați randamentul global de obținere a substanței X din benzen în condițiile punctului b).

R: a) X: α metil stiren; b) 368,857 t; c) 40,3265%.

16. Peste o placă de cupru înroșită se trec vapori de HNO_3 rezultând 60 g reziduu solid. Acest reziduu se tratează cu o soluție de H_2SO_4 C% obținându-se o soluție care la răcire separă cristale albastre. Solubilitatea soluției la temperatura la care se răcește, este 21 g sare anhidră la 100 g solvent.

Raportul dintre masa soluției înainte de răcire și masa plăcii de cupru este 6/1. Determinați: a) valoarea lui C; b) masa cristalelor depuse; c) cantitatea de soluție NaOH 25% care reacționează cu gazul obținut la oxidarea unui volum de gaz egal cu cel rezultat în prima reacție. Ce cantitate de săruri rezultă?

R: a) $C\% = 50\%$; b) 63,881 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; c) 34,045 g sol. NaOH 25%; 16,3831 g săruri.

17. Un cărbune fosil cu un conținut de $a\%$ C (restul O, S și N) se supune cocsificării la temperatura de 1000°C , obținându-se un cocs care conține: 95% C, 1% H (restul O, S și N) și un gaz cu compoziția procentuală volumică: 40% H_2 ; 32% CH_4 ; 2,5% C_2H_4 ; 9% CO; 2% CO_2 ; 1,2% C_6H_6 ; 6% N_2 ; 2,5% NH_3 ; 2,4% H_2S ; 2,4% HCN. Considerând că pe parcursul procesului conținutul procentual de H din cei doi cărbuni (cărbunele fosil și cocsul) este constant și că masele apelor amoniacale și gudroanelor rezultate sînt neglijabile în cazul de față, să se determine: a) compoziția (% greut.) și densitatea gazului obținut după cocsificare; b) procentul ($a\%$) de C din cărbunele fosil și variația procentuală a acestuia (față de inițial) în urma procesului de cocsificare.

R: a) 86,985% H_2 ; 8,698% CH_4 ; 0,388% C_2H_4 ; 1,398% CO; 0,198% CO_2 ; 0,067% C_6H_6 ; 0,932% N_2 ; 0,639% NH_3 ; 0,307% H_2S ; 0,387% HCN; $\rho = 0,22$ g/l; b) $a = 86,689$; % C în cărbunele fosil, după cocsificare crește cu 9,587%.

18. Procedul de condiționare la cald (270°C) a detergentilor prin atomizare constă în pulverizarea pastei de detergent cu 40% apă într-un atomizor (uscător), unde vine în contact cu gazele calde de la soba de combustie (care circulă în contracurent cu particulele de detergent). Astfel pasta își reduce umiditatea la 2,0408% (față de substanța anhidră). Schema de principiu a utilajului principal este dată în figura 2.9.

Știind că gazele calde au următoarea compoziție (% greut.): 1,182% CO; 5,574% CO_2 ; 6,081% H_2O ; 11,487% O_2 restul N_2 , să se determine: a) debitul gazelor umede Q (fără conținut în detergent) și

compoziția (% greut. și % vol.) acestora; b) concentrația în detergent (umed) și gazele ieșite din atomizor exprimată în g detergent/m³ gaz.

Notă: se consideră constantă temperatura în timpul uscării 270°C.

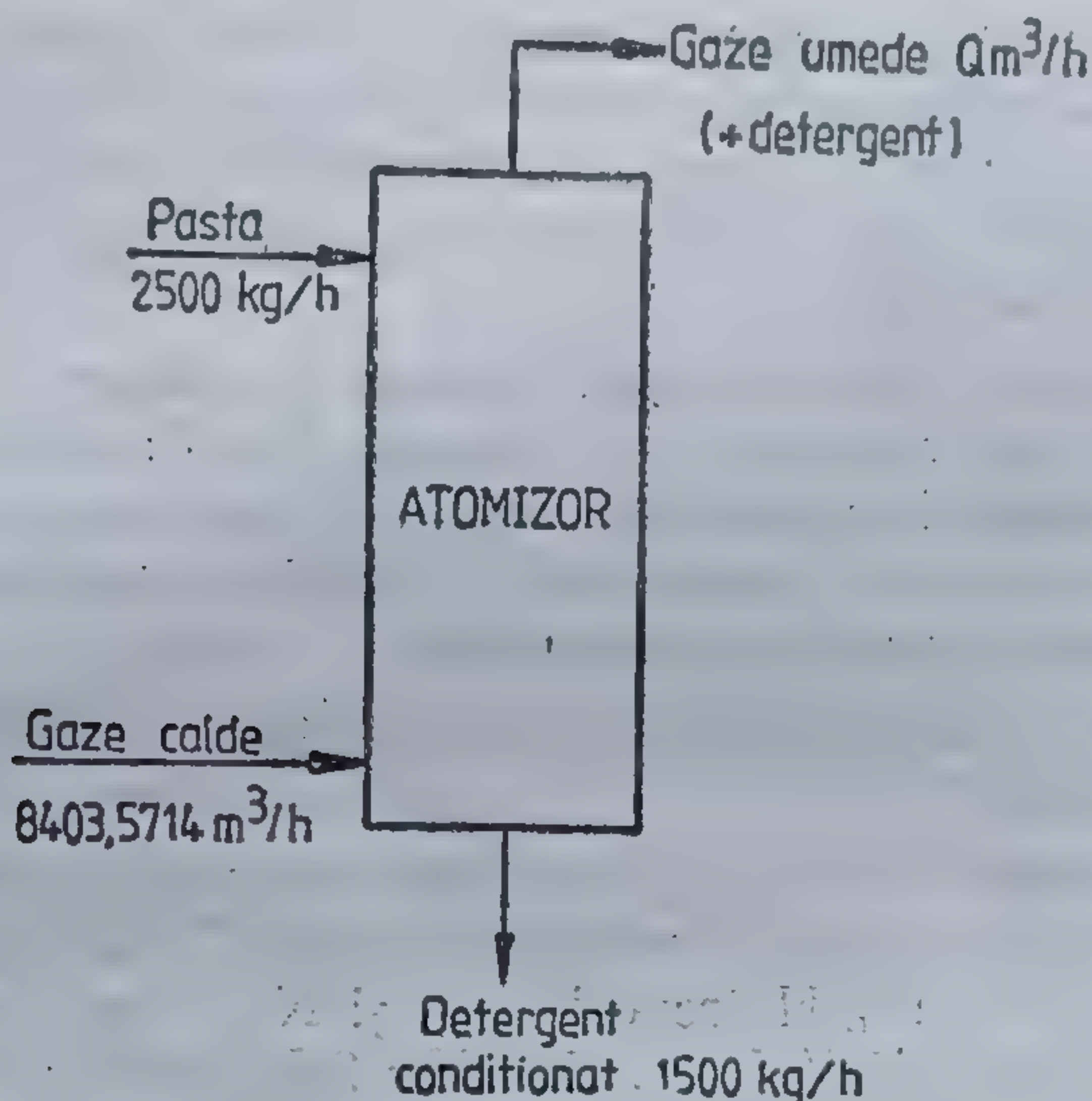


Fig. 2.9. Schema de principiu a atomizorului (uscătorului) folosit pentru obținerea detergenților granulați.

Rezolvare

a) Compoziția (% vol.) gazelor calde este: 1,1826% CO; 3,55% CO₂; 9,4666% H₂O; 10,0598% O₂ și 75,741% N₂.

Debitul volumic al gazelor calde, în condiții normale de temperatură și presiune, este:

$$V_0 = \frac{V_1 \cdot T_0}{T_1} = \frac{8\,403,5714 \cdot 273}{543} = 4\,225 \text{ m}^3/\text{h}$$

4 225 m³/h (c.n.) gaze conțin: 50 m³/h CO; 150 m³/h CO₂; 400 m³/h H₂O; 425 m³/h O₂; 3 200 m³/h N₂.

iar:

$$\bar{p} = \frac{\bar{M}}{22,4} = \frac{28,0238}{22,4} = 1,251 \text{ kg/m}^3.$$

Debitul masic al gazelor calde va fi: 4 225 · 1,251 = 5 285,475 kg/h.
Bilanțul pe atomizor va fi:

$$2\,500 + 5\,285,475 = 1\,500 + Q \text{ kg/h} + Q \text{ detergent}$$

$$Q + Q_{\text{aer}} = 6\,285,475 \text{ kg/h.}$$

Detergentul umed va conține: $\frac{2,0408}{102,0408} \cdot 100 = 2\% \text{ H}_2\text{O}$.

Notație: a — kg/h apă evaporată în timpul uscării detergentului.
Bilanțul parțial pe apă va fi:

$$2500 \cdot \frac{40}{100} = 1500 \cdot \frac{2}{100} + a + \frac{2}{98} \cdot 30$$

de unde: $a = 969,3877 \text{ kg/h H}_2\text{O}$ sau $1\,206,349 \text{ m}^3/\text{h H}_2\text{O}$.

Debitul volumic (c.n.) al gazelor umede $= 4\,225 + 1\,206,349 = 5\,431,349 \text{ m}^3/\text{h}$.

$$Q_{\text{gaze umede}} = \frac{5\,431,349 \cdot 543}{273} \cong 10\,803 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Notație: b — kg/h detergent anhidru rezultat din uscare.
Bilanțul pe detergent este:

$$1\,500 = 1\,470 + b \quad \text{de unde} \quad b = 30 \text{ kg/h detergent anhidru}$$

Gazele umede vor conține:

	Compoziția % vol:
50 m ³ /h CO	0,92% CO
150 m ³ /h CO ₂	2,762% CO ₂
1 606,349 m ³ /h H ₂ O	29,576% H ₂ O
425 m ³ /h O ₂	7,825% O ₂
3 200 m ³ /h N ₂	58,917% N ₂

$$\text{Total} = 5\,431,349 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$\bar{M}_{\text{gaze umede}} = 25,7974 \text{ g/mol}; \quad \bar{\rho}_{\text{gaze umede}} = 1,1517 \text{ kg/m}^3$$

$$Q_{\text{gaze umede}} \text{ kg/h} = 5\,431,349 \cdot 1,1517 = 6\,255,285 \text{ kg/h}$$

$$\text{kg/h detergent umed} = 6\,285,475 - 6\,255,285 \cong 30,2 \text{ kg/h}$$

Compoziția (% greut.) gazelor umede este: 1% CO; 4,71% CO₂; 20,636% H₂O; 9,707% O₂; 63,947% N₂.

$$\text{b)} \quad \frac{\text{g detergent}}{\text{m}^3 \text{ gaz}} = \frac{30,2}{10\,803} \cdot 1\,000 \cong 2,8 \text{ g/m}^3.$$

19. Pentru uscarea pastei de detergent în atomizor se propune schema din figura 2.10.

Se cunosc:

$$- Q_1 = 10\,415,5 \text{ m}^3/\text{h}; \quad \bar{\rho}_1 = 0,5075 \text{ kg/m}^3$$

$$- Q_4 = 10\,803 \text{ m}^3/\text{h}; \quad \bar{\rho}_4 = 0,579 \text{ kg/m}^3;$$

— gazele (la 270°C) care ies din atomizor cu $Q_4 \text{ m}^3/\text{h}$ conțin 29,576% vol. H_2O și 2,8 g detergent/ m^3 gaz.

— în condensatorul — separator — condensează toată apa conținută în gaze, aceasta dizolvând tot detergentul antrenat din atomizor.

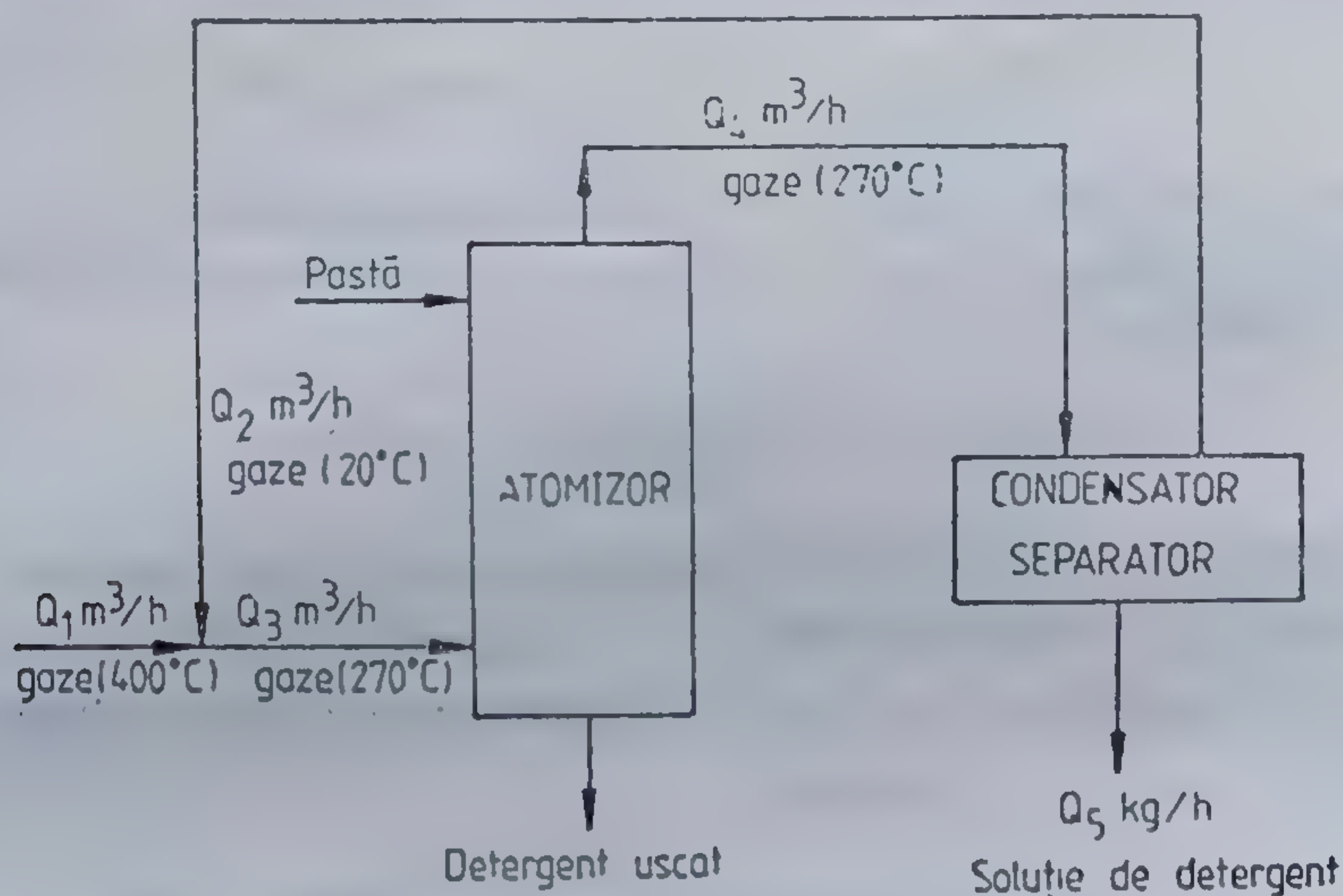


Fig. 2.10. Variantă de schemă pentru uscarea detergentilor granulați prin atomizare.

Să se determine:

- concentrația soluției de detergent și valoarea lui $Q_5 \text{ kg/h}$;
- valorile numerice ale debitelor $Q_2 \text{ m}^3/\text{h}$ și $Q_3 \text{ m}^3/\text{h}$;
- cu cât (%) variază conținutul în vap. H_2O al gazelor (la 400°C) prin diluare (la 270°C)?

Notă: Se consideră constantă temperatura în timpul uscării (270°C)

R: a) 2,29%; $Q_5 = 1\,321,084 \text{ kg/h}$; b) $Q_2 = 4\,105,1854 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_3 = 16\,011,475 \text{ m}^3/\text{h}$; c) % H_2O vap. scade cu 4,498%.

20. Pentru protecția mediului înconjurător este necesară spălarea cu apă într-un scrubber înainte de evacuarea în atmosferă a gazelor umede rezultate de la condiționarea prin atomizare a detergentilor. Știind că:

1 — debitul gazelor umede (la 270°C) înainte de spălare este $10\,803 \text{ m}^3/\text{h}$, iar după spălare (la 60°C) devine $Q \text{ m}^3/\text{h}$;

2 — înainte de spălare gazele umede conțin (% greut.): 1% CO ; 4,71% CO_2 ; 20,636% H_2O ; 9,707% O_2 ; 63,947% N_2 și 2,8 g detergent umed/ m^3 gaz, iar după spălare ele vor conține 3% (vol.) CO_2 și 0,027 g detergent umed/ m^3 gaz.

3 — în urma condiționării se obține un detergent cu umiditatea 2% (raportată la substanța umedă).

Să se determine:

a) valoarea lui Q (m^3/h și kg/h) și compoziția (% vol. și % greut.) gazelor obținute după spălare.

b) debitul soluției 5% detergent rezultată în urma spălării;

c) dacă debitul soluției obținute la spălare este 1847 kg/h, care este concentrația ei și ce debit de apă a fost folosit la spălare;

d) dacă debitul apei de spălare este 3 m^3/h care va fi concentrația soluției de detergent rezultată în urma spălării?

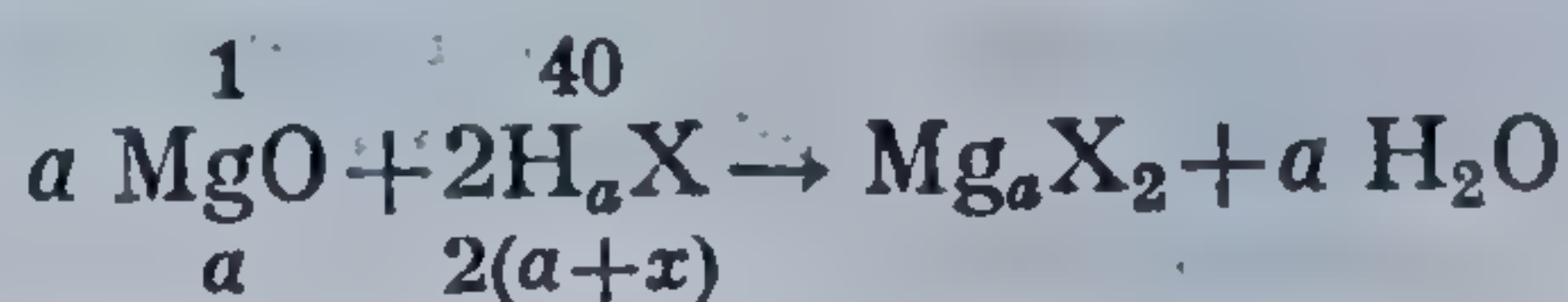
R: a) 6098,901 m^3/h ; 5908,5 kg/h; % vol: 3% CO_2 ; 1% CO ; 8,5% O_2 ; 64% N_2 ; 23,5% H_2O ; % greut.: 4,987% CO_2 ; 1,058% CO ; 10,276% O_2 ; 67,7% N_2 ; 15,98% H_2O ; b) 589,634 kg/h;

c) $C_1=1,596\%$; 1500 kg apă/h; d) $C_2=0,881\%$.

2.5.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE

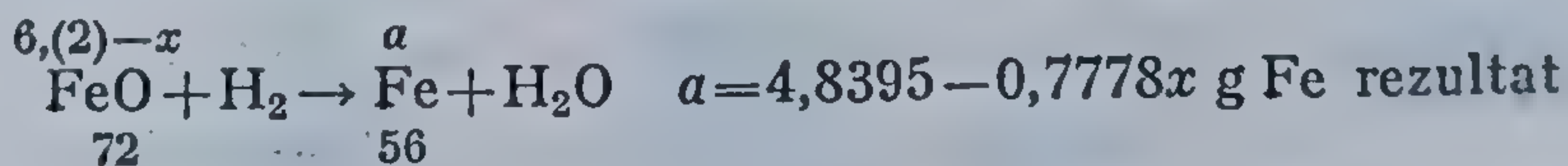
2. Notății: a — bazicitatea acidului

x — masa atomică a radicalului X.



de unde: $x=19a$ iar pt.: $a=1$, $x=19$, deci $X=F$ iar $HX=HF$.

3. Ecuația reacției de reducere este:



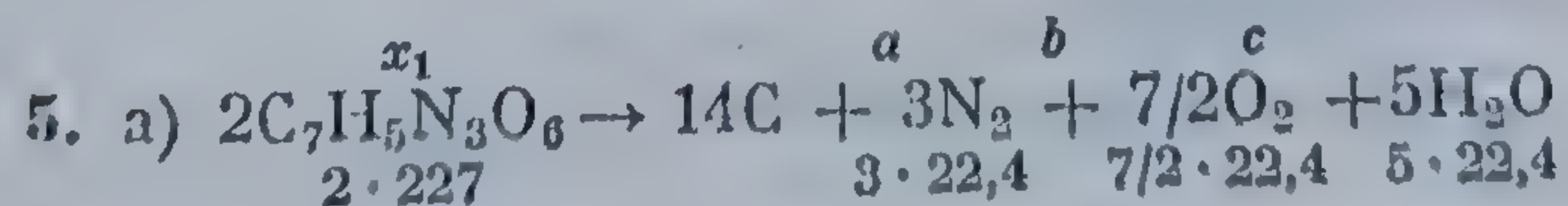
x — cantitatea de impurități în proba de FeO.

Făcînd bilanțul avem ecuația: $4,8395-0,7778x+x=5$

de unde: $x=0,7(2)$ g impurități în proba de FeO.

g FeO în proba redusă = $6,(2)-0,7(2)=5,5$ g, iar puritatea probei este:

$$p\% = \frac{5,5}{6,(2)} \cdot 100 = 88,393\%.$$



$$a=0,148x_1 \text{ l } N_2$$

$$b=0,1727x_1 \text{ l } O_2$$

$$c=0,2467x_1 \text{ l } H_2O$$

$$TOTAL=0,5674x_1 \text{ l amestec gazos în c.n.}$$

x_1 = grame trotil supus exploziei

$$\left. \begin{aligned} p_f \cdot 10 &= (10 + 0,5674x_1)p_i \\ p_f &= 2,68p_i \end{aligned} \right\} \text{ de unde: } \begin{aligned} x_1 &= 29,609 \text{ g} \\ x &= 0,1 \text{ moli} \end{aligned}$$

b) $p_i \cdot 10 = n_i \cdot R \cdot T$ de unde: $n_i = 10 \frac{p_i}{RT}$

$$p_f \cdot 10 = n_f \cdot R \cdot T \text{ de unde: } n_f = 10 \frac{p_f}{RT} = 10 \frac{p_i}{RT} + \frac{0,5674 \cdot 29,603}{22,4} \quad (1)$$

Din relația (1) rezultă: $T = 273,17 p_c$.

6. $Q_1 = 10 \cdot 2\,090 \cdot 0,016 = 334,4 \text{ J}$

$$Q_2 = 6062 \cdot \frac{0,016}{18} = 5,388 \text{ J}$$

$$Q_2 = 40\,546 \cdot \frac{0,016}{18} = 36,04 \text{ J}$$

$$Q_1 = 4\,180 \cdot 0,016 \cdot 100 = 6688 \text{ J}$$

$$Q_{total} = 7063,828 \text{ J}$$

7. Component catalizator	Conținutul (%) în catalizator co-respunzător limitei	Conținutul % O în fiecare component	Conținutul % O în catalizator
--------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------

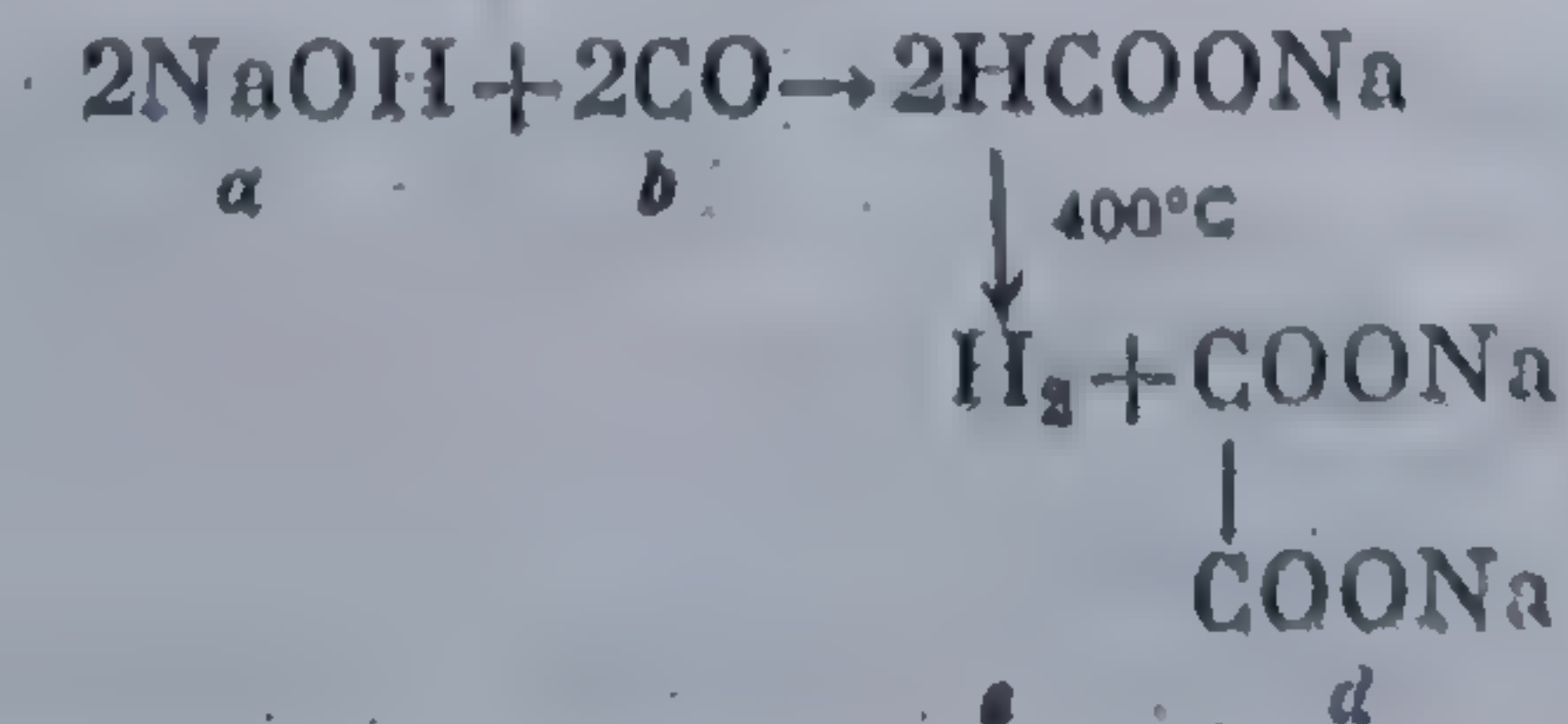
K_2O	16	17,0213	$\frac{17,0213}{100} \cdot 16 = 2,7234$
V_2O_5	6	43,9560	2,6374
Al_2O_3	78	47,0588	36,7059

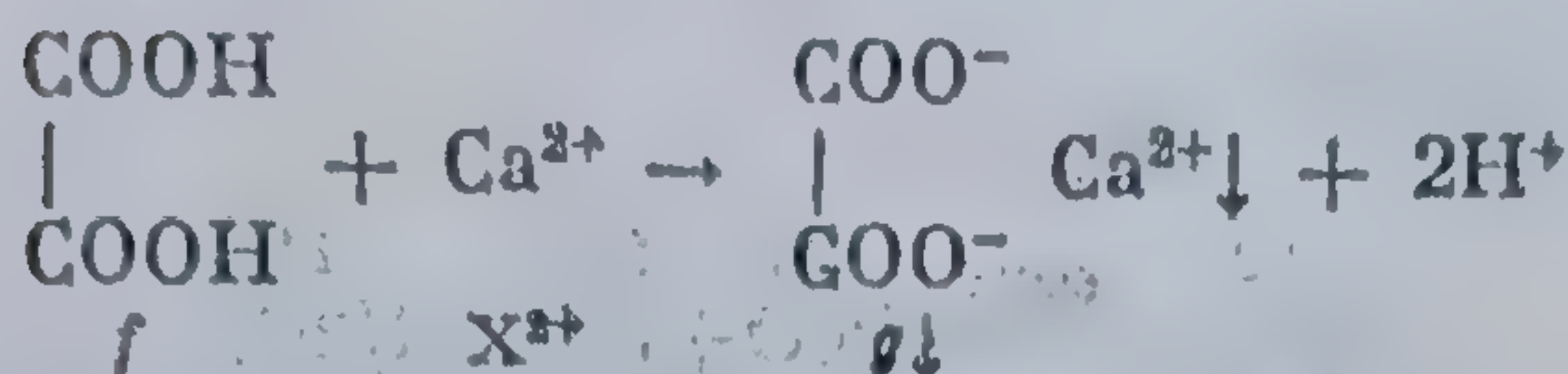
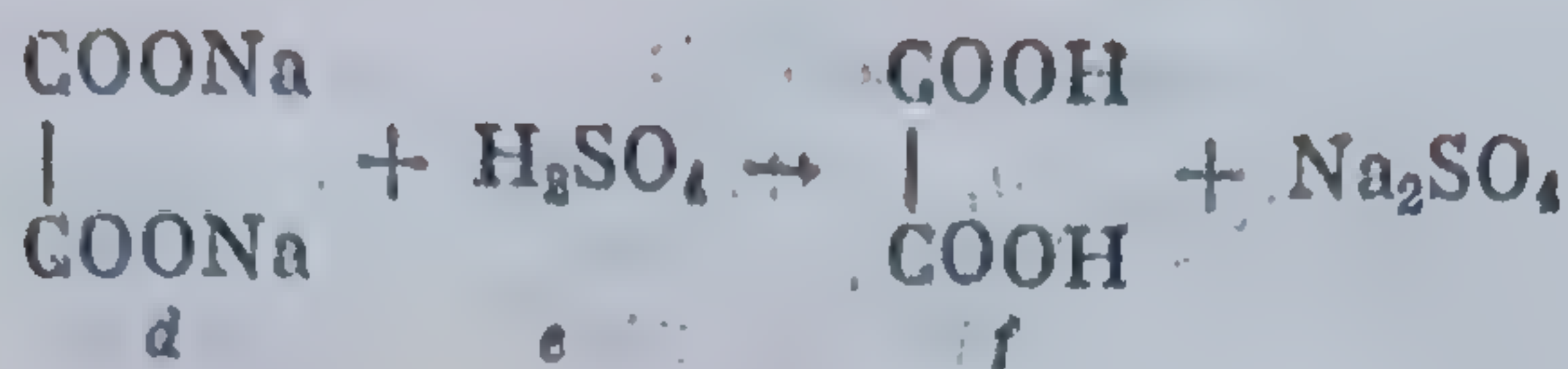
Limita inferioară % O = 42,0667% O

K_2O	10	17,0213	$\frac{17,0213}{100} \cdot 10 = 1,7021$
V_2O_5	11	43,9560	4,8352
Al_2O_3	79	47,0588	37,1765

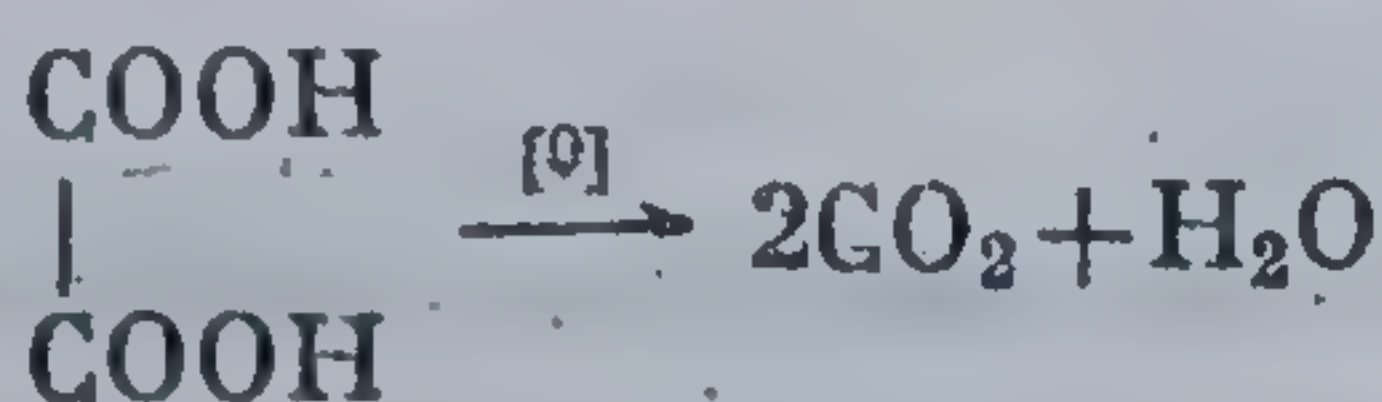
Limita superioară : % O = 43,7138 % O.

8. a) Schema va fi următoarea:





b) Proprietatea acidului oxalic pe care se bazează folosirea acestuia ca decolorant (în scoaterea petelor de rugină) este că se oxidează cu ușurință, de aceea este un reducător:



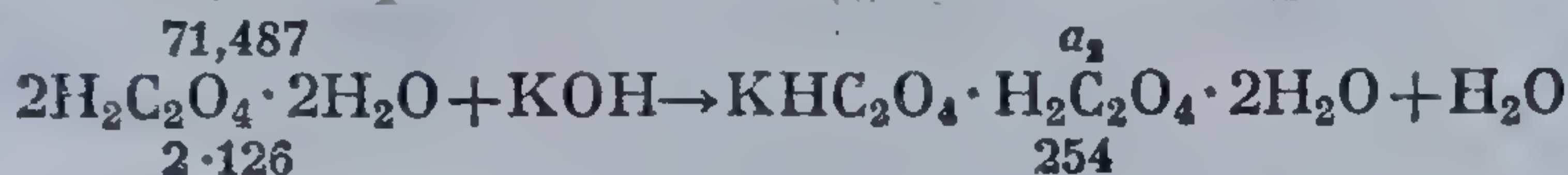
c) 2 moli NaOH 126 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$$\frac{73,81}{40} \cdot \frac{68,33}{100} \text{ kmoli} \dots\dots\dots a = 79,4304 \text{ kg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

la randament 100%

La $\eta = 90\%$: $a_1 = 79,4304 \cdot 0,9 = 71,487 \text{ kg } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sarea de măcriș se obține conform reacției:



$a_2 = 72,0544 \text{ kg sare}$; $a_3 = 0,75 \cdot 72,0544 = 54,0408 \text{ kg sare}$ la $\eta = 75\%$.

9. $x =$ cantitatea (g) de CuO din amestecul binar

$100 - x =$ cantitatea (g) de Fe_3O_4 din amestecul binar

$x \text{ g CuO}$ conțin: $\frac{16x}{80} = 0,2x \text{ g O}$; $(100 - x) \text{ g Fe}_3\text{O}_4$ conțin:

$$27,586 - 0,276x \text{ g O.}$$

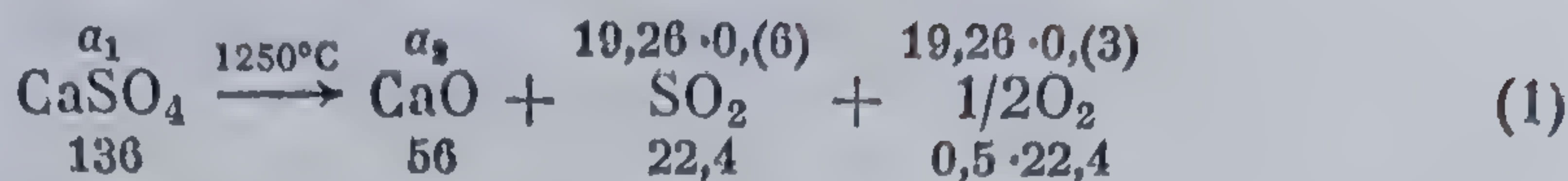
Putem scrie relația: $0,2x + 27,586 - 0,276x = 23,793$ de unde: $x = 50$

COMPOZIȚIA AMESTEC

Substanța	% greut.	% moli
CuO	50	74,36
Fe_3O_4	50	25,64

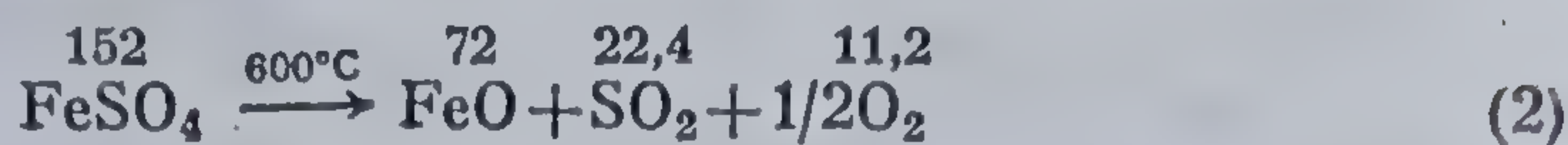
$$\frac{\text{Nr. atomi Cu}}{\text{Nr. atomi Fe}} = \frac{74,36 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{3 \cdot 25,64 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1 : 1,0344.$$

11. a) Ecuațiile reacțiilor au fost:



$$a_1 = 77,957 \text{ g CaSO}_4$$

$$a_2 = 32,1 \text{ g CaO}$$



Din ec. (2) rezultă $V_{\text{O}_2} = 22,4 + 11,2 = 33,6 \text{ l}$, iar $V_2 = \frac{V_{\text{O}_2} \cdot T_2}{T_0} =$
 $= \frac{33,6 \cdot 873}{273} = 107,446 \text{ l}$.

$$V_2 = V_1 = 107,446 \text{ l de unde } V_{\text{O}_1} = \frac{V_1 \cdot T_0}{T_1} = \frac{107,446 \cdot 273}{1523} =$$

$$= 19,26 \text{ l în c.n.}$$

AMESTECURI SOLIDE

— INIȚIAL

Substanța	Cantitatea (g)	Nr. moli	Compoziția % greut. % moli
CaSO ₄	77,957	0,5732	33,9 36,435
FeSO ₄	152	1	66,1 63,565

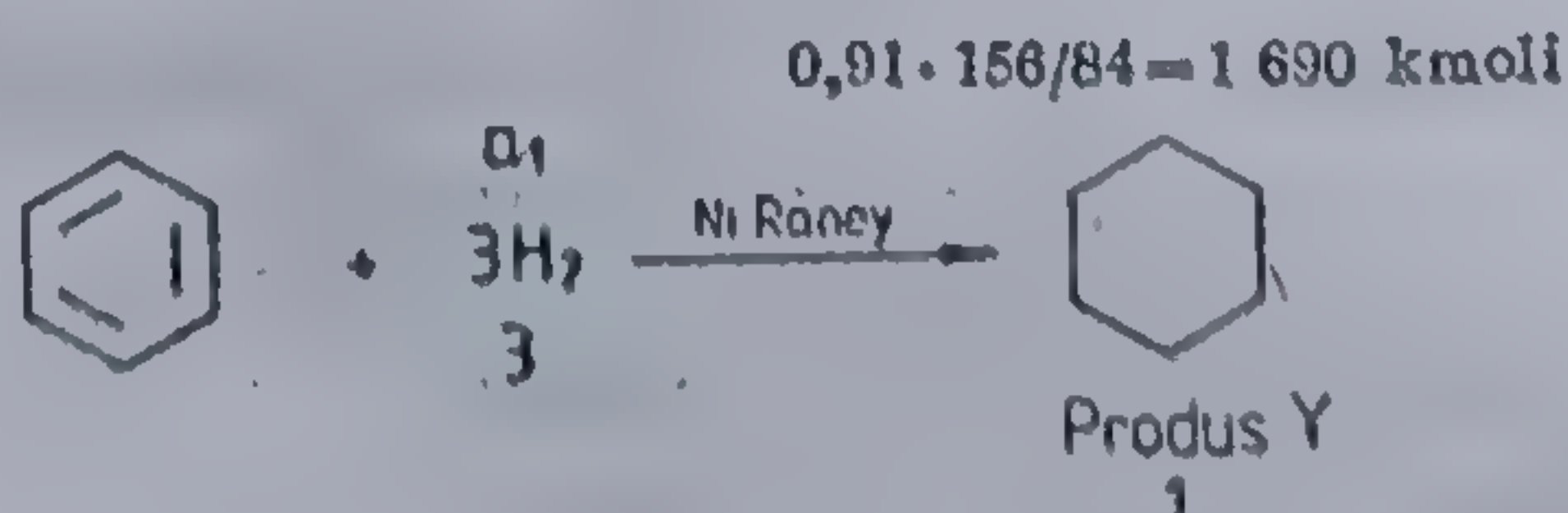
— FINAL

CaO	32,1	0,5732	30,836 36,435
FeO	72	1	69,164 63,565

b) Compoziția gazelor se calculează analog aplicațiilor din cap. 2.2.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_{\text{O}_1}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{19,26}{33,6} = 1 : 1,745.$$

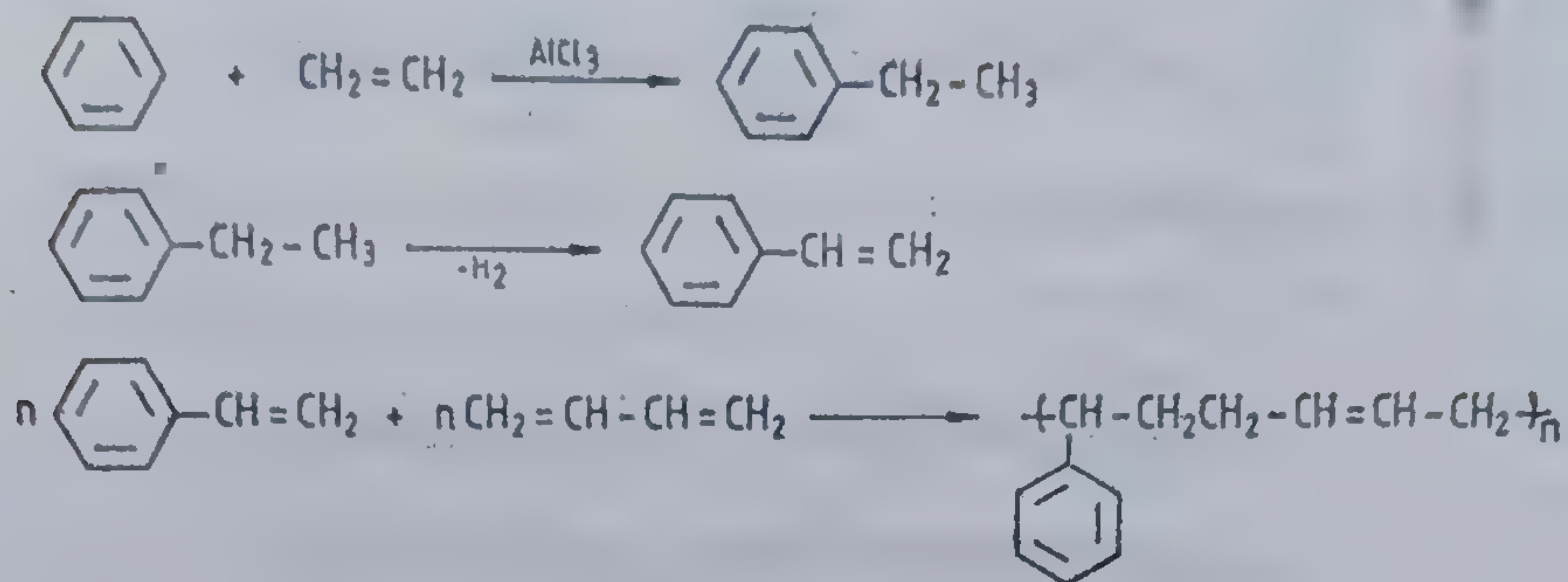
12. Ecuația reacției este:



$$a_1 = 5,070 \text{ kmoli H}_2; \quad a_2 = \frac{100}{98,8} \cdot \frac{115}{100} \cdot 5,070 = 5,901,3159 \text{ kmoli H}_2 \text{ sau}$$

$$5,901,3159 \cdot 22,4 = 132,189,48 \text{ m}^3 \text{ H}_2.$$

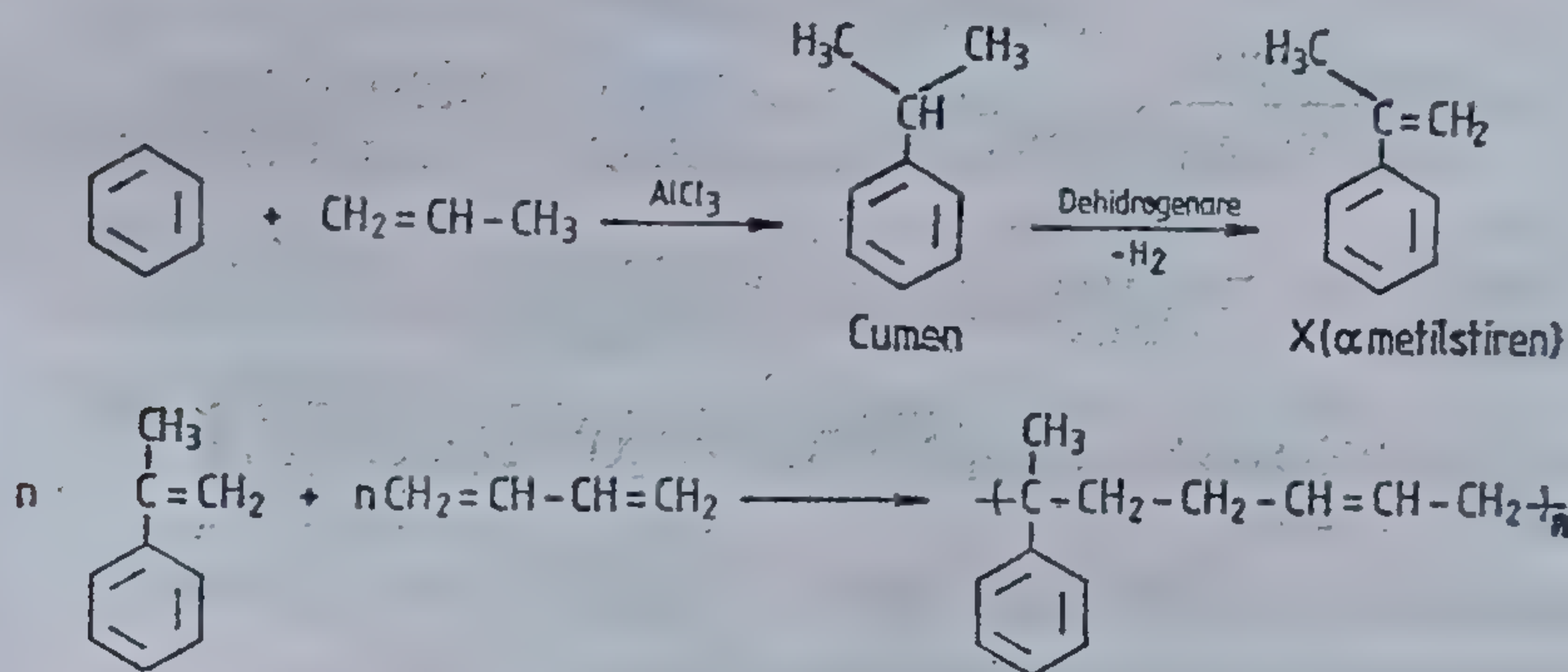
13. a) Ecuațiile reacțiilor sint:



Cauciuc Buna. S.

$$\eta = 0,95 \cdot 0,90 \cdot 100 = 85,5\%$$

15. a)



Cantitatea de C_6H_6 stoichiometric introdusă $= 0,98 \cdot 600 = 588 \text{ t}$.
 Cantitatea de C_6H_6 care reacționează $= 0,96 \cdot 588 = 564,48 \text{ t}$ respectiv $7,237 \cdot 10^3 \text{ kmoli}$.

$$\frac{\text{Nr. kmoli cumen transformat}}{\text{Nr. kmoli cumen introdus}} = \frac{a_1}{7,237 \cdot 10^3} = 0,56$$

de unde: $a_1 = 4,053 \cdot 10^3 \text{ kmoli cumen transformat}$.

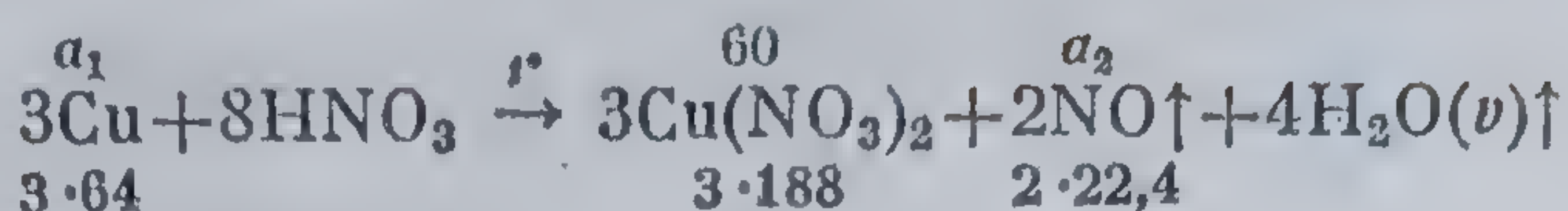
$$\frac{\text{Nr. kmoli cumen transformat în X}}{\text{Nr. kmoli cumen introdus}} = \frac{a_2}{7,237 \cdot 10^3} = 0,42$$

de unde: $a_2 = 3,04 \cdot 10^3 \text{ kmoli cumen transformat în X } (\alpha \text{ metilstiren})$.

Cantitatea (t) de α metilstiren obținută $= \frac{100}{98,9} \cdot 3,04 \cdot 120 = 368,857 \text{ t}$.

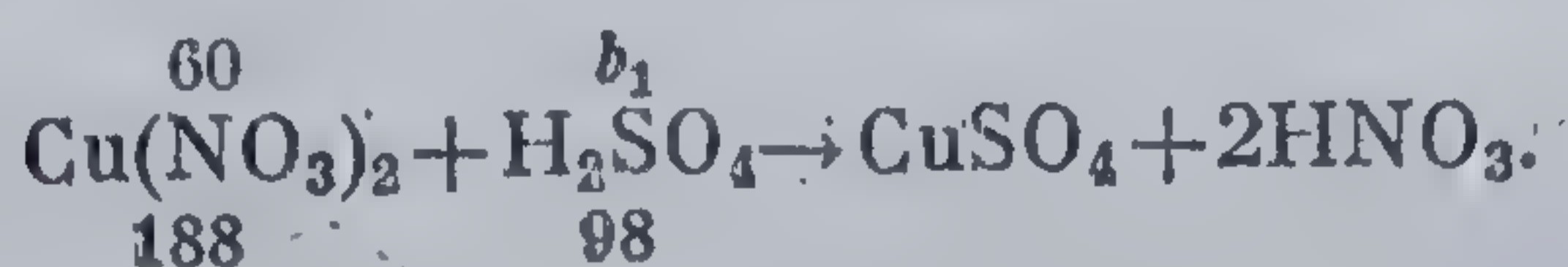
$$\text{c) } \eta = \frac{3,04 \cdot 78}{588} \cdot 100 = 40,3265\%$$

16. a) Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$a_1 = 20,4255 \text{ g Cu}$$

$$a_2 = 4,766 \text{ l NO}$$



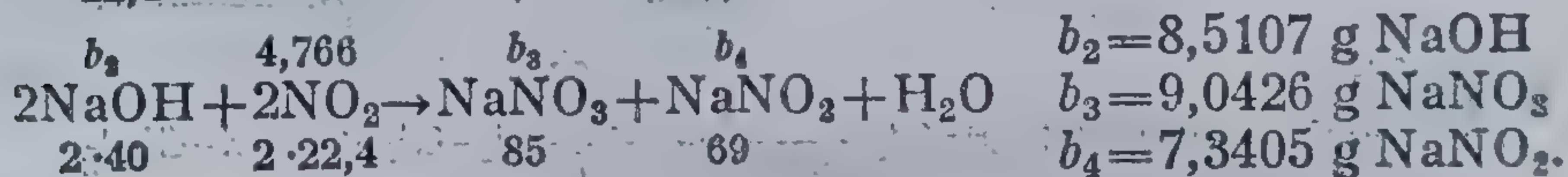
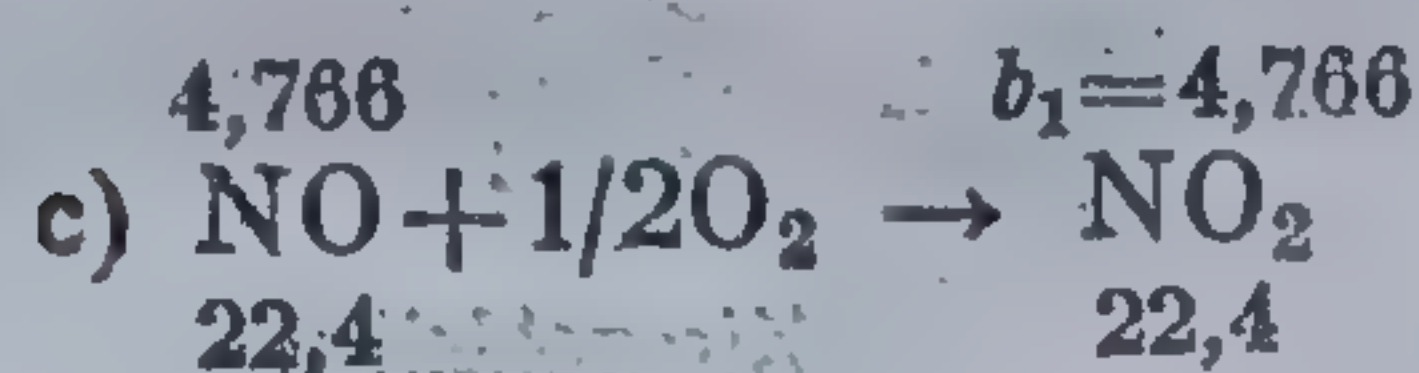
$$b_1 = 51,0638 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Putem deci scrie relația: $\frac{31,2766 \cdot \frac{100}{C} + 60}{20,4255} = 6$ de unde $C\% =$

$= 50\%$.

b) $x =$ cantitatea (g) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ depus

$$\frac{21}{121} = \frac{51,0638 - 0,64x}{122,5532 - x} \text{ de unde: } x = 63,881 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ depus.}$$



Cantitatea de sol. NaOH 25% = $8,5107 \cdot 100/25 = 34,043 \text{ g}$.

Cantitatea de săruri rezultată = $b_3 + b_4 = 16,3831 \text{ g}$.

17. a) Făcînd un calcul analog aplicațiilor din cap. 2.2 transformăm procente volumice de gaz în procente masice.

$$\bar{M} = 23; \quad \bar{P}_{1000^\circ\text{C}} = 23 \cdot \frac{273}{22,4 \cdot 1273} = 0,22 \text{ g/l.}$$

b) $x =$ nr. de moli de gaz rezultați pentru obținerea a 100 g coals.
Deci: $1 = 0,4x \cdot 2 + 0,32 \cdot 4x + 0,025 \cdot 4x + 0,012 \cdot 6x + 0,025 \cdot 3x +$
 $+ 0,024 \cdot 2x + 0,024x$

de unde: $x = 0,41684$ moli gaz.

$$\text{Masa gaz} = 23 \cdot x = 9,5873 \text{ g.}$$

$$\% C_{\text{total}} = \frac{95}{100 + 9,5873} \cdot 100 = 86,689\% \text{ sau: } a = 86,689.$$

$$\Delta\% = 100 \cdot \frac{95}{86,689} - 100 = 9,587\%.$$

$$18. a) Q_{M_1} = 10\,803 \cdot 0,579 = 6\,255,285 \text{ kg/h}$$

$$Q_1^0 = \frac{Q_1 \cdot T_0}{T_1} = \frac{10\,803 \cdot 273}{543} = 5\,431,342 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$\text{m}^3/\text{h H}_2\text{O}(v)$ în gaze: $5\,431,342 \cdot \frac{29,576}{100} = 1\,606,3739 \text{ m}^3/\text{h}$,
sau $1\,290,836 \text{ kg H}_2\text{O/h}$ condensează.

$$\text{kg detergent/h} = \frac{2,8}{1\,000} \cdot 10\,803 = 30,248 \text{ kg/h}.$$

$$Q_5 = 1\,290,836 + 30,248 = 1\,321,084 \text{ kg/h}.$$

$$\text{Concentrația soluției de detergent} = \frac{30,248}{1\,321,084} \cdot 100 = 2,29\%.$$

$$b) Q_{M_1} = 10\,415,5 \cdot 0,5075 = 5\,285,866 \text{ kg/h}.$$

$$Q_1^0 = \frac{Q_1 \cdot T_0}{T_1} = \frac{10\,415,5 \cdot 273}{673} = 4\,225 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$Q_2^0 = 5\,431,342 - 1\,606,3739 = 3\,824,968 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$Q_2 = \frac{Q_2^0 \cdot T_3}{T_4} = \frac{3\,824,968 \cdot 293}{273} = 4\,105,1854 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_3^0 = 4\,225 + 3\,824,968 = 8\,049,968 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$Q_3 = \frac{Q_3^0 \cdot T_4}{T_0} = \frac{8\,049,968 \cdot 543}{273} = 16\,011,475 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$c) Q_{\text{H}_2\text{O rezult. din uscare}} = 6\,255,285 - 5\,285,866 = 969,419 \text{ kg/h}$$

sau $1\,206,388 \text{ m}^3/\text{h}.$

$$V_{\text{H}_2\text{O existentă în } Q_1} = 1\,606,374 - 1\,206,388 \cong 400 \text{ m}^3/\text{h}.$$

$$\Delta\% \text{ H}_2\text{O} = \left(\frac{400}{4\,225} - \frac{400}{8\,049,968} \right) \cdot 100 = 4,498\%.$$

20. a) Înainte de spălare, gazele au următoarea compoziție în
% vol.: 0,921% CO; 2,76% CO₂; 29,575% H₂O; 7,825% O₂; 58,919%
N₂. $\bar{M} = 25,7971 \text{ g/mol}$; $\bar{p}_{c,n} = 1,1517 \text{ kg/m}^3$

$$Q_{\text{gas.}} \text{ kg/h} = \frac{10\,803 \cdot 273}{543} \cdot \bar{p}_{c,n} = 5\,431,3425 \cdot 1,1517 = 6\,255,2772 \text{ kg/h}.$$

$$\text{Debitul masic de detergent conținut în gaze: } 10\,803 \cdot 2,8 = 30,2484 \text{ kg/h}.$$

Gazele mai conțin: $\frac{2,78}{100} \cdot 5\,431,3425 = 150 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$.

Debit gaze (c.n.) ieșite după spălare = $\frac{100}{3} \cdot 150 = 5\,000 \text{ m}^3/\text{h}$.

Deci: $Q = \frac{5\,000 \cdot 333}{273} = 6098,901 \text{ m}^3/\text{h}$.

Debit detergent eliminat în atmosferă = $6\,098,901 \cdot 0,027 \cdot 10^{-3} = 0,1647 \text{ kg/h}$.

Detergent în soluție = $30,2484 - 0,1647 = 30,0837 \text{ kg/h}$, care conțin: $0,02 \cdot 30,0837 = 0,602 \text{ kg H}_2\text{O/h}$ sau $0,75 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O/h}$.

După spălare amestecul gazos va conține:

Component	Volum (m ³) în c.n.	Compoziția	
		% vol.	% greut.
CO ₂	150	3	4,987
CO	50	1	1,058
O ₂	425	8,5	10,276
N ₂	3 200	64	67,7
H ₂ O	1 174,977	23,5	15,98

$$\bar{\rho}_{am.}^{c.n.} = \frac{\bar{M}_{am}}{22,4} = 1,1817 \text{ kg/m}^3 \quad (\bar{M}_{am} = 26,47 \text{ g/mol}).$$

$$Q = 5\,000 \cdot \bar{\rho}_{am.}^{c.n.} = 5\,000 \cdot 1,1817 = 5\,908,5 \text{ kg/h}.$$

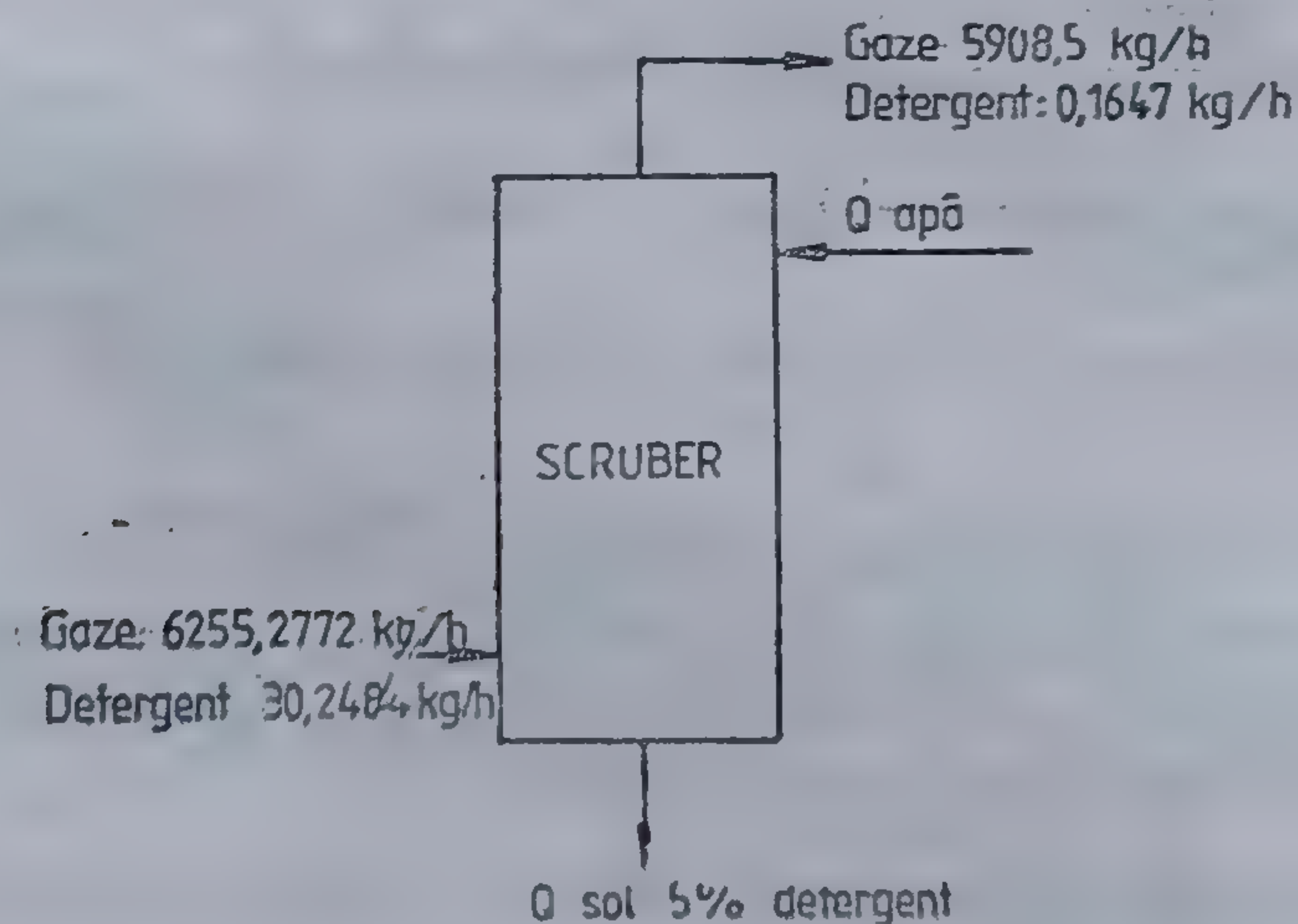


Fig. 2,11. Schema de principiu a scruberului întrebuințat la spălarea gazelor rezultate de la condiționarea detergentilor.

b) Figura 2.11.

$$6\,255,2772 + 30,2484 + Q_{H_2O} = 5\,908,5 + 0,1647 + Q_{sol}.$$

$$Q_{sol} - Q_{H_2O} = 376,861 \text{ kg/h.}$$

30,0837 kg detergent umed (în sol) conțin: 0,602 kg H_2O și 29,4817 kg detergent uscat.

$$Q_{sol} = 29,4817 \cdot \frac{100}{5} = 589,634 \text{ kg/h}$$

$$Q_{H_2O} = Q_{sol} - 346,861 = 242,773 \text{ kg/h.}$$

$$c) C_1 \% = (29,4817/1847) \cdot 100 = 1,596 \%.$$

$$1\,847 - Q'_{H_2O} = 346,861 \text{ de unde } Q'_{H_2O} = 1\,500,139 \cong 1\,500 \text{ kg } H_2O/h.$$

$$d) Q'_{sol} - 3\,000 = 346,861 \text{ de unde: } Q'_{sol} = 3\,346,861 \text{ kg/h.}$$

$$C_2 \% = (29,4817/3\,346,861)100 = 0,881 \%.$$

2.6. SUBSTANȚE LICHIDE ȘI GAZOASE

2.6.1. PROBLEME REZOLVATE ȘI PROPUSE

1. Compușii clorului cu oxigenul se consideră cu atât mai valoroși cu cât conțin mai mult clor „activ”. Prin clor „activ” se înțelege clorul liber, capabil să reacționeze cu apa punând în libertate oxigen:



Așezați în ordinea crescătoare a conținutului procentual în clor activ următoarele săruri: hipoclorit de Mg, hipoclorit de Na, clorit de Na, clorat de K, clorura de var și $Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O$.

$$R: Ca(OCl)_2 \cdot 3H_2O < NaClO < Ca(OCl)_2 < Mg(ClO)_2 < NaClO_2 < KClO_3$$

2. Soluția de pentoxid difosforic de concentrație 96% este higroscopică. Cât va deveni concentrația ei dacă după un timp, în urma contactului cu aerul, soluția își mărește masa cu 9,6%?

$$R: 87,591\% P_2O_5.$$

3. În 5 l apă se dizolvă 0,2 l CO_2 . Care este concentrația soluției de acid carbonic rezultată exprimată în ‰ moli și ‰ greut.?

$$R: \text{‰ moli: } 0,032\text{‰ } H_2CO_3; 999,968\text{‰ } H_2O; \text{‰ greut.: } 0,11\text{‰ } H_2CO_3; 999,89\text{‰ } H_2O.$$

4. Se barbotează un gaz biatomic în apă care conține dizolvat 1 mol de amoniac și se obține în final — după separarea acidului — aer. Calculați: a) concentrația inițială ($\% \text{NH}_3$) a soluției amoniacale; b) volumul aerului obținut; c) volumul gazului barbotat și formula acestuia.

R: a) 79,07%; b) 14 l; c) 39,2 l F_2 .

5. La presiunea p se dizolvă în apă acetilenă la 20°C ($v_{\text{C}_2\text{H}_2}^{20^\circ\text{C}, 1, \text{atm}} = 103 \text{ ml}/100 \text{ ml}$ apă) obținându-se o soluție 1,03%. Determinați valoarea numerică atribuită presiunii p .

R: $p = 8,705 \text{ atm}$.

6. a) Să se determine volumul (ml) și compoziția ($\%$ moli și $\%$ greut.) amestecului de CO și CO_2 care se mai poate dizolva într-un litru de apă saturată cu CO_2 la 25°C și presiunea 1 atm, dacă aceasta se răcește în prealabil la 15°C și după dizolvare devine saturată la această temperatură.

b) Dacă se fierbe apa pînă cînd are loc desorbția totală, ce cantitate (grame) de amestec gazos se obține și care este compoziția ($\%$ moli și $\%$ greut.) acestuia.

Se dau solubilitățile gazelor (v) în apă la 1 atm în ml gaz/100 ml apă:

$$v_{25^\circ\text{C}}^{\text{CO}_2} = 75,9; \quad v_{15^\circ\text{C}}^{\text{CO}_2} = 101,9; \quad v_{15^\circ\text{C}}^{\text{CO}} = 2,543.$$

Rezolvare

$$\text{a) ml CO}_2 \text{ în apă} = (101,9 - 75,9) \cdot \frac{1000}{100} = 260 \text{ ml CO}_2$$

$$2,543 \cdot \frac{1000}{100} = 25,43 \text{ ml CO}$$

$$\text{Total amestec} = 260 + 25,43 = 285,43 \text{ ml.}$$

Compoziția amestecului: $\%$ moli: 91,091% CO_2 ; 8,909% CO
 $\%$ greut.: 94,14% CO_2 ; 5,86% CO .

b) Amestecul gazos desorbit conține:

$$1019 \text{ ml CO}_2 \text{ respectiv } 2001,6071 \text{ mg CO}_2$$

$$25,43 \text{ ml CO respectiv } 31,7875 \text{ mg CO}$$

$$\text{Total: } 1044,43 \text{ ml respectiv } 2033,3946 \text{ mg} = 2,0334 \text{ g.}$$

Compoziția amestecului: $\%$ moli: 97,565% CO_2 ; 2,435% CO
 $\%$ greut.: 98,437% CO_2 ; 1,563% CO .

7. Gazul de sinteză se pune în contact cu 1,837 l apă la 20°C și 10 atm pînă la saturare completă. Să se determine: a) volumul și com-

poziția (% moli și % greut.) amestecului gazos absorbit; b) variația (%) compoziției (% vol. și % greut.) și volumului gazului de sinteză obținut după absorbție (față de valorile inițiale).

Se dau solubilitățile gazelor în apă (v) la 760 mm Hg în ml gaz dizolvat/100 ml apă; $v_{\text{CO}}^{20^\circ\text{C}}=2,319$; $v_{\text{H}_2}^{20^\circ\text{C}}=1,819$.

Notă: cantitatea inițială (1) de gaz se calculează considerînd că la o absorbție totală coeficientul de solubilitate $v_{\text{gaze}}^{20^\circ\text{C}}=100$.

R: a) 357,113 ml; % moli: 29,8225% CO; 70,1775% H₂; % greut.: 85,61% CO; 14,39% H₂; b) % vol. CO crește cu 0,38%; % vol. H₂ scade cu 0,1267%; % greut. CO crește cu 0,089%; % greut. H₂ scade cu 0,4193%; vol. scade cu 1,944% în urma absorbției.

8. Cu cît % trebuie să scadă masa unei soluții pentru ca prin evaporare să ajungă de la concentrația 40% la concentrația 85%?

Rezolvare

Notăție: x — masa soluției 40%.

Putem scrie egalitatea: $\frac{85}{100} = \frac{40}{x}$ de unde: $x=47,059$ g.

Masa soluției a scăzut cu $100-47,059=52,941$ g sau cu 52,941%.

9. Se concentrează prin evaporare la o concentrație de 26% o soluție de KCl cu concentrația 15,5%. Cu cît % scade masa soluției inițiale în urma evaporării?

R: 40,385%.

10. Se prepară o soluție A de HCl 70% prin dizolvarea unui mol de acid în apă. Se adaugă în A sodă cristalizată, masa soluției crescînd cu 20%. Obținem astfel soluția B. Să se determine: a) masele și concentrațiile procentuale molare ale soluțiilor A și B; b) concentrația ionilor de hidroniu din soluția A ($\rho_A=1,1$ g/cm³); c) masa de sodă cristalizată care se adaugă în soluția A.

Rezolvare

a), c) Notăție: x — masa apei necesară pentru prepararea soluției.

Conform egalității: $\frac{36,5}{x+36,5} = \frac{70}{100}$ rezultă: $x=15,643$ g apă

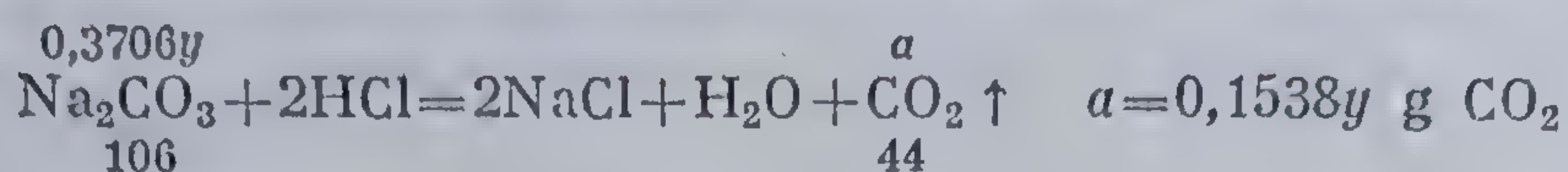
$$M_{\text{sol. A}}=15,643+36,5=52,143 \text{ g.}$$

Concentrația procentuală molară a soluției A va fi:

$$\frac{1}{\frac{15,643}{18} + 1} \cdot 100 = 53,503\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

$$46,497\% \text{ H}_2\text{O}$$

La adăugarea sodei, ecuația reacției este următoarea



unde am notat cu y — masa cristalelor de Na_2CO_3 introduse în soluția A.

Acestea conțin: $\frac{106}{286}y = 0,3706y$ g Na_2CO_3 și $0,6294y$ H_2O

$$M_{\text{sol. B}} = 52,143 + y - 0,1538y = 52,143 + 0,8462y \text{ grame}$$

$\frac{20}{100} \cdot 52,143 = 0,8462y$ de unde rezultă $y = 12,324$ g sodă adăugată soluției A

$$M_{\text{sol. B}} = 52,143 \cdot \frac{120}{100} = 62,5716 \text{ g.}$$

Această soluție conține: 33,3546 g sau 0,9138 moli HCl nereacționat, 5,0412 g sau 0,0862 moli NaCl rezultat din reacție și 24,1758 g sau 1,3431 moli H_2O .

Concentrația procentuală molară a acestei soluții se va calcula astfel:

$$C\% = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \cdot 100$$

unde: n_i este numărul de moli de component i din soluție;
 i — numărul de componenți ai aceleiași soluții.

De exemplu: $\% \text{ HCl} = \frac{0,9138}{0,9138 + 0,0862 + 1,3431} \cdot 100 = 39\%$.

Analog rezultă: $\% \text{ NaCl} = 3,679\%$ și $\% \text{ H}_2\text{O} = 57,321\%$.

$$\text{b) } V_{\text{sol. A}} = \frac{M_{\text{sol. A}}}{\rho_{\text{sol. A}}}; \quad V_{\text{sol. A}} = \frac{52,143}{1,1} = 47,403 \text{ cm}^3$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{47,403} \cdot 1\,000 = 21,0957 \text{ mol/l.}$$

11. Ce cantitate de apă este necesară a fi folosită ca la absorbția a 100 l HCl gazos la 20°C și 760 mm Hg să se obțină o soluție saturată de HCl. Ce valoare are efectul termic care se produce?

Se dă: $v_{\text{HCl}}^{20^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}} = 70 \text{ g HCl diz./100 g apă.}$

R: 217,025 g H_2O ; $-54,94 \text{ kcal.}$

12. În urma barbotării unui amestec de metan, oxigen și dioxid de clor și azot, într-o soluție de NaOH se obțin după separare 659 g amestec solid de săruri anhidre. Raportul molar al sărurilor cu conținut de clor respectiv de azot este 1 : 3.

Sub acțiunea unei scînteii, același amestec gazos își reduce volumul (numai în anumite condiții) cu 22,4 l. Se cere: a) care sînt condițiile în care amestecul gazos își reduce volumul după acțiunea scînteii? b) volumul și masa amestecului gazos inițial și gazului obținut în condițiile punctului a).

R: a) aducerea în condiții normale de temperatură și presiune (0°C și 1 atm), apoi implicit condensarea apei; b) 212,8 l, 451 g; am. inițial conține: % vol.: 21,053% ClO_2 ; 63,158% NO_2 ; 5,263% CH_4 ; 10,526% O_2 ; % greut.: 29,933% ClO_2 ; 61,197% NO_2 ; 1,774% CH_4 ; 7,095% O_2 ; gazul obținut în condițiile pct. a) conține: % vol.: 23,529% ClO_2 ; 70,588% NO_2 ; 5,882% CO_2 ; % greut.: 31,178% ClO_2 ; 63,741% NO_2 ; 5,081% CO_2 .

13. Soluția rezultată în urma barbotării unui curent de SO_2 în apă de brom se tratează cu BaCl_2 soluție pînă la precipitarea completă a ionului de dozat. Astfel, pentru obținerea a 13 g precipitat, se folosesc 2 l gaz cu $x\%$ (vol.) SO_2 și $(100-x)\%$ (vol.) gaz inert. Determinați valoarea numerică a lui x și cantitatea (în grame și moli) de Br_2 necesară preparării apei de brom utilizate.

R: $x=62,49$; 8,927 g Br_2 ; 0,0558 moli Br_2 .

14. Entalpia de vaporizare a CH_3OH lichid la 65°C este $+37,2$ kJ/mol. Ce cantitate de căldură se consumă la încălzirea a 10 moli metanol de la 18°C pînă la 130°C ?

Se dau: — căldura specifică a CH_3OH la presiune constantă = $1\,043$ kJ/kg·grd

— căldura de vaporizare a $\text{CH}_3\text{OH}=1\,257$ kJ/kg·grd.

R: 42 402,32 kJ.

15. Calculați presiunea de vapori la 20°C deasupra unei soluții apoase care conține: a) solut cu fracția molară 0,5; b) 10% solut cu $M=40$; c) 2 moli calaican dizolvați într-o cantitate de solvent de 2 ori mai mare, știind că presiunea de vapori a apei pure la 20°C este 17,5 mm Hg.

Rezolvare

a) Conform legii lui F. M. Raoult: $p_0 - p = p \cdot x_2$ putem scrie:

$17,5 - p = p \cdot 0,5$ de unde: $p = 5,833$ mm Hg.

Presiunea deasupra soluției va fi: $17,5 - 5,833 = 11,667$ mm Hg;

b) Calculînd analog pct. a) se obține presiunea deasupra soluției $= 17,5 - 16,7045 = 0,7955$ mm Hg

$$c) M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 152 + 126 = 278$$

$$M_{\text{FeSO}_4} \text{ din soluție} = 152 \times 2 = 304 \text{ g}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} \text{ din soluție} = 278 \times 2 + 126 \times 2 = 808 \text{ g.}$$

Calculând analog pct. a) se obține presiunea deasupra soluției $= 17,5 - 16,784 = 0,716 \text{ mm Hg.}$

16. Să se calculeze pH-ul și numărul de molecule și ioni care se găsesc într-un litru de soluție H_2S 4n cu densitatea $\rho = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

Se dau: $K_{a_1} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ și $K_{a_2} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

R: $\text{pH} = 3,447$; $3,6941 \cdot 10^{25}$ molecule și ioni.

17. Aerul purificat și uscat este trecut printr-o baterie de ionizare, în care sub acțiunea unui câmp de descărcări electrice își scade volumul cu 25%. Cei 18,85 l gaz obținuți conțin o substanță triatomică X care se folosește la dezinfectarea apei. Știind că pentru dezinfectarea unui litru de apă se consumă 2 mg substanță X, să se determine: a) volumul de aer necesar pentru obținerea gazului și randamentul transformării; b) compoziția (% greut. și % vol.) gazului obținut și volumul de apă dezinfectată cu acesta.

Notă: aerul purificat și uscat conține: 21% (vol.) O_2 și 79% (vol.) N_2 .

Rezolvare

a) Notății: x — volumul de O_2 conținut în aerul introdus;

$3a$ — volumul de O_2 transformat.

Ecuatia reacției este:



Conform reacției (1) rezultă volumul gazului final V:

$$V = (x - 3a) \text{ l } \text{O}_2 + 2a \text{ l } \text{O}_3 = (x - a) \text{ l gaz.}$$

Ținând cont de datele problemei scriem egalitatea:

$$a = \frac{25}{100} x$$

de unde: volumul O_2 transformat $= 3a = 3 \cdot 0,25x = 0,75x \text{ l.}$

Rezultă:

$$\eta_{\text{transf.}} = \frac{0,75x}{x} \cdot 100 = 75\%.$$

Dacă: $x - a = 18,85$ sau $x - 0,25x = 18,85$

rezultă $x = 25,133 \text{ l } \text{O}_2$ introdus

$$\text{Volumul aerului introdus} = 25,133 \cdot \frac{100}{21} = 119,683 \text{ l.}$$

b) Gazul obținut după ionizare conține:

$$\% \text{ vol. O}_2 = \frac{x-3a}{x-a} \cdot 100 = \frac{x-3 \cdot 0,25x}{x-0,25x} \cdot 100 = 33,333\%$$

respectiv $\% \text{ vol. O}_3 = 66,667\%$.

$$\% \text{ greut. O}_2 = \frac{33,333 \cdot 32}{33,333 \cdot 32 + 66,667 \cdot 48} \cdot 100 = 3,226\%, \text{ respectiv}$$

$$\% \text{ greut. O}_3 = 96,774\%.$$

$$\bar{p}_{\text{gaz}} = \frac{\bar{M}_{\text{gaz}}}{22,4}$$

$$\bar{p}_{\text{gaz}} = \frac{\frac{33,333}{100} \cdot 32 + \frac{66,667}{100} \cdot 48}{22,4} = 1,4762 \text{ g/l.}$$

$$\text{Masa gazului obținut} = 18,85 \cdot \bar{p} = 18,85 \cdot 1,4762 = 27,8264 \text{ g}$$

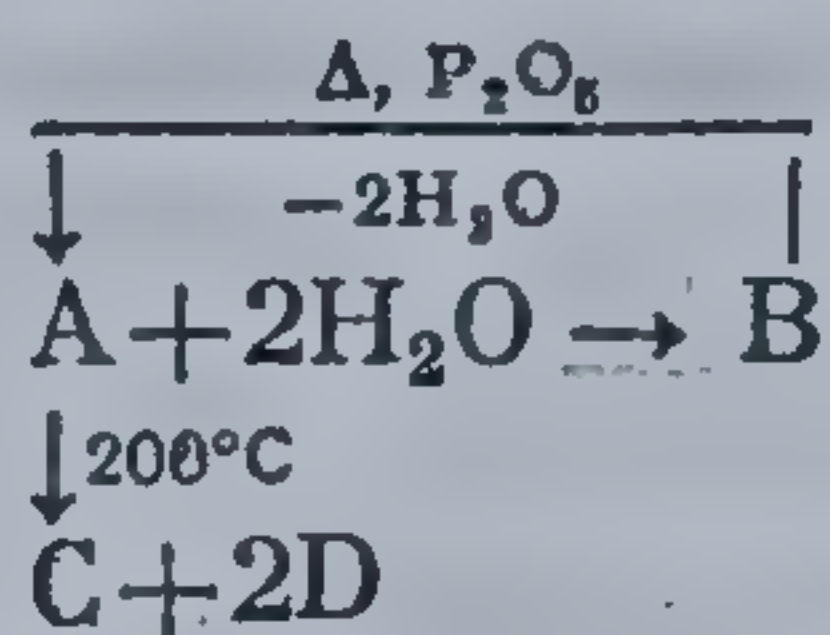
$$\text{Masa O}_3 \text{ conținut în acest gaz} = \frac{96,774}{100} \cdot 27,8264 = 26,92872 \text{ g.}$$

Pentru 1 l apă se folosește 2 mg substanță X (O₃)

y l apă 26 928,72 mg O₃

$$y = 13\,464,36 \text{ l apă} \cong 13,464 \text{ m}^3 \text{ apă.}$$

18. Se dă schema:



Știind că B este un acid organic cu 3 atomi de carbon în moleculă, identificați substanțele A—D și reconstituiți schema:

R: A: C₃O₂; B: HOOC—CH₂—COOH; C: CO₂; D: carbon.

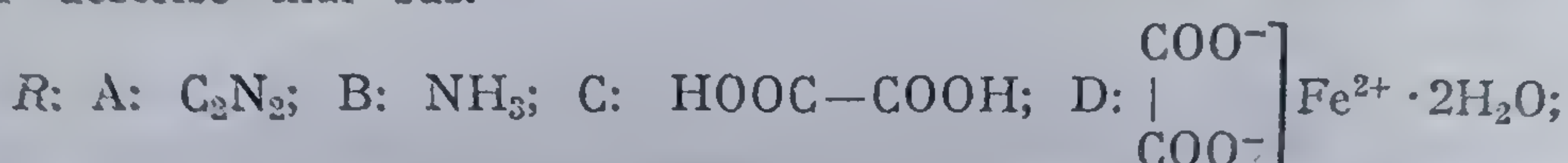
19. Se încălzește cu P₄O₁₀ esterul etilic A al acidului dicarboxilic cu trei atomi de carbon în moleculă, rezultând compuşii B, C și D. B este o alchenă iar C prin hidroliză trece într-un acid dicarboxilic E. Din esterul A, printr-un șir de transformări urmînd metoda Perkin jr., se poate obține acidul ciclopentan carboxilic. Să se determine formulele compuşilor A—E și să se specifice șirul transformărilor la care a fost supus A, conform metodei Perkin jr.

R: A: (C₂H₅OCO)₂CH₂; B: CH₂=CH₂; C: O=C=C=C=O; D: :H₂O; E: (HOOC)₂CH₂.

20. Prin hidroliza substanței A — care conține doar carbon și azot — se degajă un gaz B care înălbăstrește o hîrtie umedă de tur-

nesol. În soluție rămâne un acid dicarboxilic C care se poate doza prin reacția cu o sare feroasă, sub forma unui precipitat galben hidratat cu două molecule de apă D. Dacă precipitatul D se încălzește la 160°C, se obțin: produșii carbonați E și F care conțin 2 și respectiv 3 atomi în moleculă, substanța G și compusul feros H. Soluția obținută la hidroliză, după aerare și concentrare pînă la obținerea acidului C anhidru (cu 26,667% carbon în moleculă), se supune reducerii electrolitice, cu catod de Hg în prezența H₂SO₄ obținîndu-se acizii I și J. Unul din acești acizi este produs secundar de reducere în aceste condiții de lucru.

Determinați formulele substanțelor A — J, și scrieți ecuațiile reacțiilor descrise mai sus.

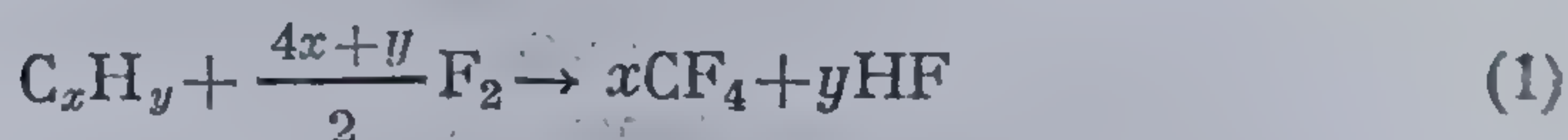


E: CO; F: CO₂; G: H₂O; H: FeO; I: HOOC-CHO (acid glioxilic — produs principal); J: HO-CH₂-COOH (acid glicolic — produs secundar).

21. Ce formulă generală de structură au hidrocarburile cu 4 atomi de H în moleculă și care în urma arderii în fluor, la un raport molar F₂/HF maxim (exprimat printr-un număr întreg), dau tetra fluormetan și acid fluorhidric? Să se determine formula hidrocarburi și în cazul în care raportul molar F₂/HF ar fi minim.

Rezolvare

Ecuația generală a reacției de ardere a hidrocarburilor în fluor este:



Notăm cu a — numărul întreg prin care se exprimă raportul molar F₂/HF.

Conform reacției (1) rezultă:

$$a = \frac{\frac{4x+y}{2}}{y} \text{ sau: } 4x = y(2a-1). \quad (2)$$

Discutăm relația (2) în funcție de valorile lui a :

$a=1$	$y=4x$	C_xH_{4x}	$x=1$	CH_4
$a=2$	$y=\frac{4}{3}x$	$C_xH_{\frac{4}{3}x}$		
.		sau		
.		$C_{3x}H_{4x}$	$x=1$	$C_3H_4 (HC \equiv C-CH_3)$
$a=4$	$y=\frac{4}{7}x$	$C_xH_{\frac{4}{7}x}$		

$$\begin{array}{llll}
 & & \text{sau} & \\
 a=5 & y = \frac{4}{9}x & C_{7x}H_{4x} & x=1 \quad HC \equiv C - (C \equiv C)_2 - CH_3 \\
 & & C_xH_{\frac{4}{9}x} & \\
 & & \text{sau} & \\
 & & C_{9x}H_{4x} & x=1 \quad HC \equiv C - (C \equiv C)_3 - CH_3
 \end{array}$$

ș.a.m.d.

De aici rezultă:

1. Valoarea minimă a raportului molar F_2/HF este 1, hidrocarbura arsă în fluor fiind CH_4 (soluția fiind unică în acest caz).

2. Se observă că întotdeauna 3 atomi de C sînt angrenați la capetele catenei. Numărul de atomi de carbon legați suplimentar (la mijlocul catenei), legătura fiind de tipul $-C \equiv C-$, va fi $x-3$. De unde rezultă că numărul de legături triple prin care se leagă acești atomi de C va fi: $\frac{x-3}{2}$

Deci, formula generală pentru hidrocarburile care se ard în fluor cu formare de CF_4 și HF la un raport molar F_2/HF maxim este următoarea:



22. Se arde un amestec (care conține 40% O) de alcool saturat și acid carboxilic cu mase molare egale, obținîndu-se 4 moli dioxid. Cunoscînd că volumul dioxidului este cu 6,667% mai mic decît greutatea amestecului inițial, se cere: a) să se identifice componenții amestecului; b) masa, numărul de moli și compoziția amestecului inițial.

Rezolvare

a, b) Notății: n — numărul de atomi de carbon din molecula alcoolului saturat de formulă $C_nH_{2n+2}O$;
 m — numărul de atomi de carbon din molecula acidului carboxilic $C_{m-1}H_{2(m-1)+1}COOH$

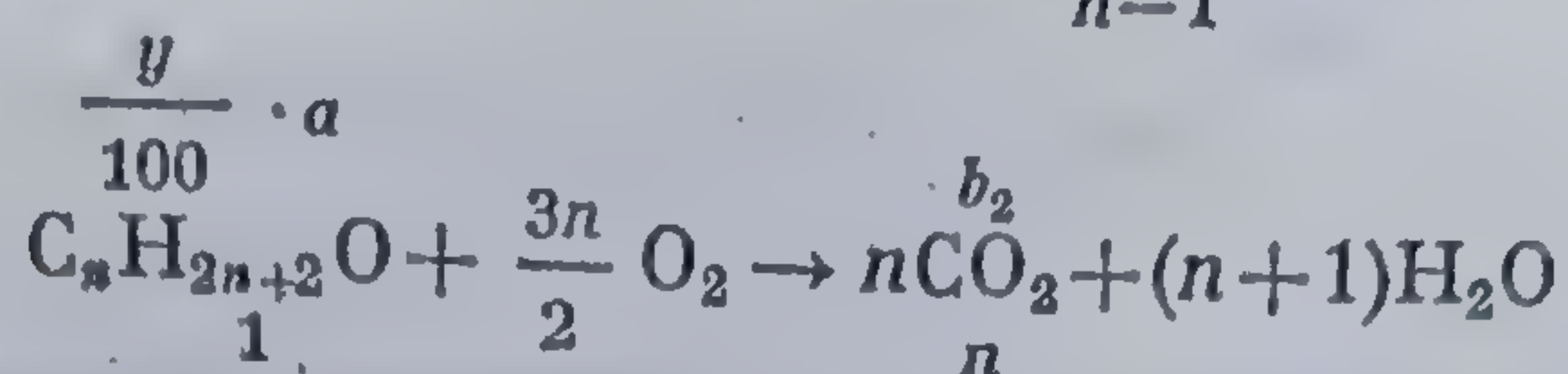
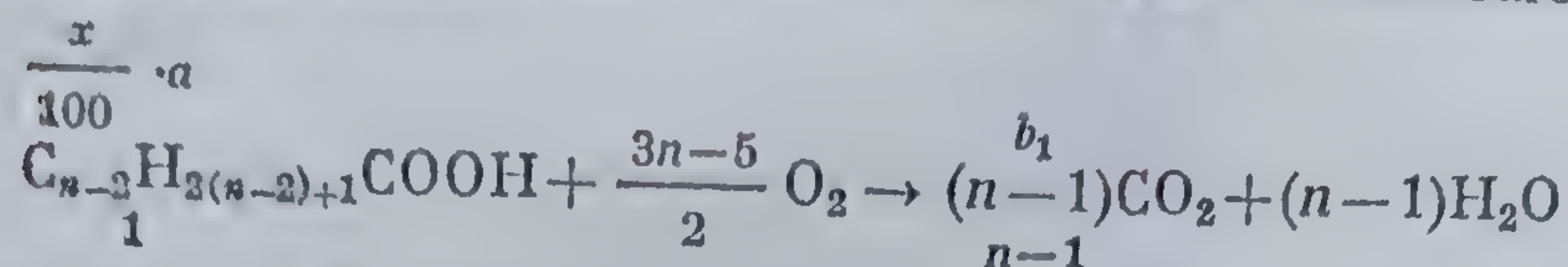
$$M_{alcool} = M_{acid} \quad \text{sau} \quad 14n + 18 = 14m + 32 \quad \text{de unde} \quad m = n - 1.$$

Formula acidului carboxilic se mai poate scrie:



Dacă notăm cu x — procentul molar de acid în amestec
 y — procentul molar de alcool în amestec
 a — numărul de moli de alcool respectiv acid în amestec.

Ecuatiile generale ale reacțiilor de ardere sînt următoarele:



$$b_1 = (n-1) \frac{x}{100} \cdot a \text{ moli } CO_2$$

$$b_2 = n \frac{y}{100} \cdot a \text{ moli } CO_2$$

Formăm următorul sistem de ecuații:

$$\begin{cases} \frac{40}{100} = \frac{16y+32x}{(14n+18)(x+y)} \\ x+y=100 \\ (n-1) \frac{x}{100} \cdot a + n \frac{y}{100} \cdot a = 4 \\ a(14n+18) - 89,6 = \frac{6,667}{100} \cdot a(14n+18). \end{cases}$$

Soluția sistemului este: $n=3$; $x=50$; $y=50$; $a=1,6$.

Cele două substanțe au fost deci:

— alcoolul: $CH_3-CH_2-CH_2OH$ alcool n propilic sau n -propanol
 $CH_3-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}-CH_3$ alcool izopropilic sau i -propanol (2-propanol)

— acidul: CH_3-COOH acidul acetic.

Masa amestecului $= 1,6 \cdot 60 = 96$ g.

23. Prin arderea unui amestec de x moli și respectiv y moli din primii doi dioli saturați rezultă a g CO_2 și b g H_2O .

a) găsiți o relație între raportul molar al celor doi alcooli din amestec și cantitatea de produși de ardere; b) dacă amestecul de alcooli este echimolar, calculați raportul molar al produșilor de ardere.

$$R: a) \frac{x}{y} = \frac{2,4485b - 1,3323a}{a - 1,6324b}; \quad b) CO_2 : H_2O = 1 : 1,397.$$

24. Se fabrică acid benzoic prin oxidarea toluenului cu aer în prezența naftenatului de cobalt drept catalizator, la randament de

98%. Știind că randamentul în produs a fost de 89%, să se calculeze conversia utilă.

R: 87,22%.

25. Să se stabilească presiunea minimă pînă la care trebuie comprimate gazele sulfuroase pentru lichefierea prin răcire la -10°C (dacă bioxidul de sulf lichid are, la această temperatură, presiunea de vapori egală cu 1 atm), în cazul cînd ele conțin în % vol. SO_2 : a) 7%; b) 14%; c) 100%. Cum variază deci presiunea de lucru (necesară lichefierii) cu diluarea gazelor sulfuroase?

R: a) 14,3 atm; b) 7,15 atm; c) 1 atm; în concluzie, cu cît gazele sulfuroase sînt mai diluate, cu atît presiunea de lucru — necesară lichefierii — este mai ridicată.

26. Cantități egale de hidrocarbură nesaturată se supun reacțiilor de clorurare și bromurare obținîndu-se 12,5 g diclorderivat și respectiv 21,4 g dibromderivat. Să se determine hidrocarbura respectivă și cantitatea totală luată în lucru. Scrieți izomerii hidrocarburi.

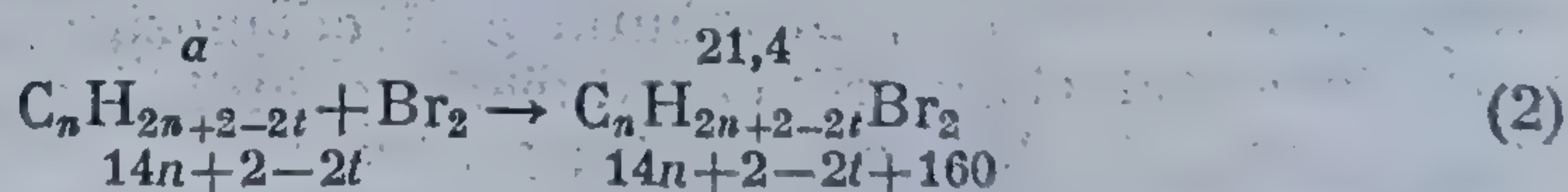
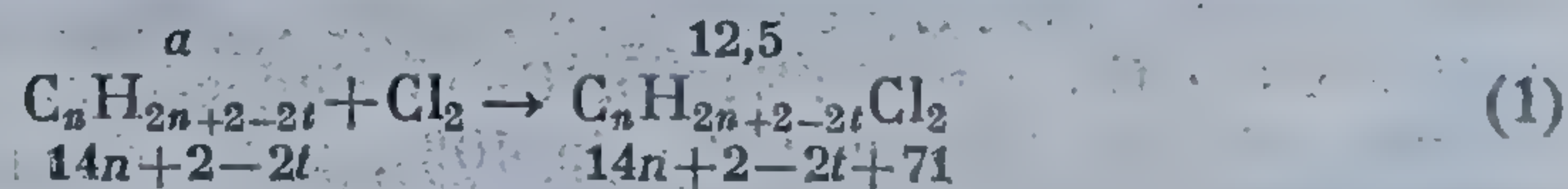
Rezolvare

Notatii: n — numărul de atomi de carbon din molecula hidrocarburi;

t — numărul de duble legături (nesaturări) din molecula hidrocarburi;

a — cantitatea de hidrocarbură (de fiecare dată aceeași) luată în lucru.

Ecuatiile reacțiilor de clorurare și bromurare sînt:



Din ec. (1) și (2) scriem egalitatea:

$$\frac{(14n+2-2t)12,5}{14n+2-2t+71} = \frac{21,4(14n+2-2t)}{14n+2-2t+160} \quad \text{sau: } 7n-t=26.$$

Discutînd relația de mai sus obținem:

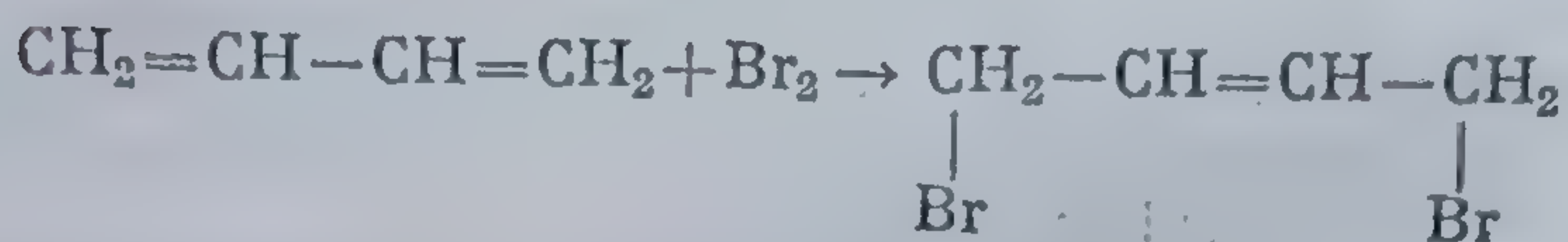
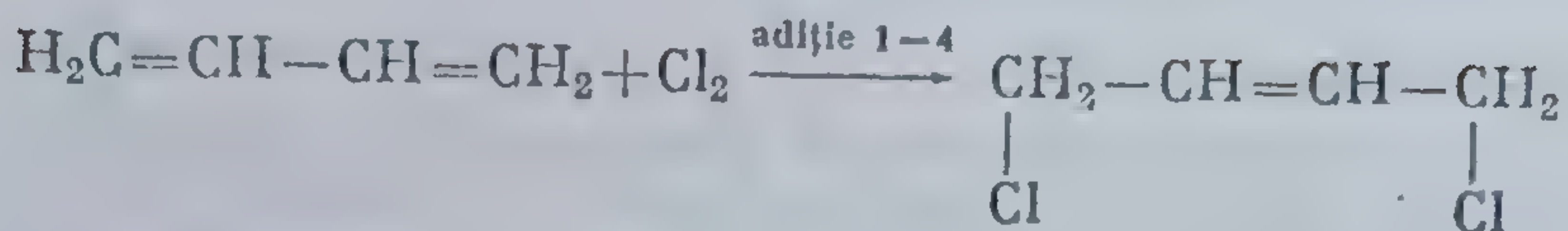
pt. $t=1$ $n = \frac{27}{7}$ imposibil pt. că $n \neq$ număr întreg

$t=2$ $n = \frac{28}{7} = 4$ caz posibil

$t=3$ $n = \frac{29}{7}$ imposibil

ș.a.m.d.

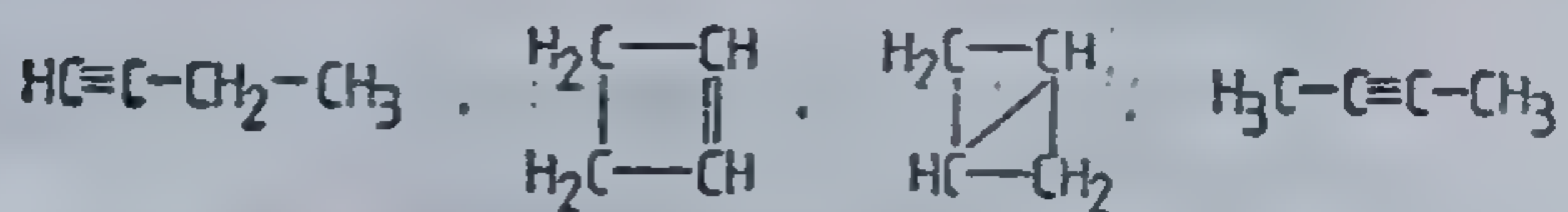
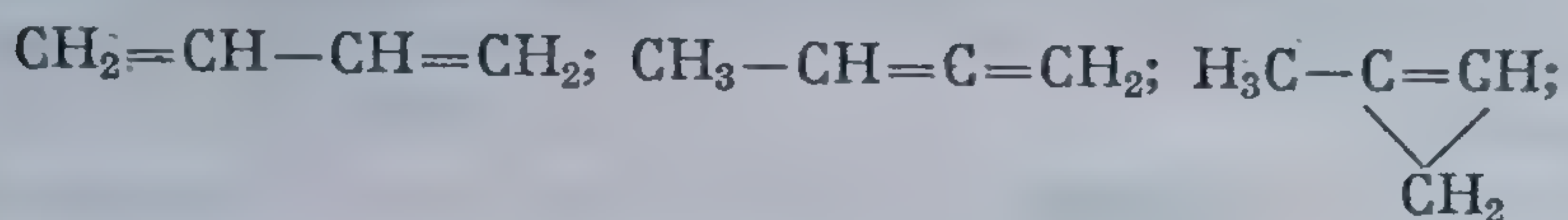
Hidrocarbura va fi: C_4H_6 (butadiena)



Cantitatea totală de hidrocarbură luată în lucru este:

$$2a = 2 \frac{(14n+2-2t)12,5}{14n-2t+73} = 10,8 \text{ g}$$

Izomerii hidrocarburi sînt:



27. Prin clorurarea la întuneric a etilbenzenului se obțin compuși A și B care conțin 25,267% Cl și C care conține 40,571% Cl. Raportul molar A : B : C în masa de reacție rezultată la clorurare și care conține 60 g Cl_2 este 1 : 2 : 2,5. Cunoscînd că randamentul în hidrocarbură față de compusul C este 40%, să se determine: a) formulele compușilor A, B și C; b) greutatea și compoziția masei de reacție; c) randamentul clorurării la întuneric a etilbenzenului și randamentul în produșii clorurați A și B.

R: a) A: $oC_2H_5C_6H_4Cl$; B: $pC_2H_5C_6H_4Cl$; C: $C_2H_5C_6H_5Cl_2$; b) 198,2771 g; 14,973% A; 29,938% B; 46,617% C; 8,472% $C_2H_5C_6H_5$; c) 88%; 48%.

28. Calculați în două moduri cantitatea de SO_3 care trebuie barbotată prin 250 kg soluție H_2SO_4 10% pentru a fi concentrată la 69%. Care este masa soluției finale și fracțiile molare ale H_2SO_4 și apei în soluțiile de concentrații 10% și 69%.

Rezolvare

Notăție: x — cantitatea (kg) de SO_3 care trebuie barbotată

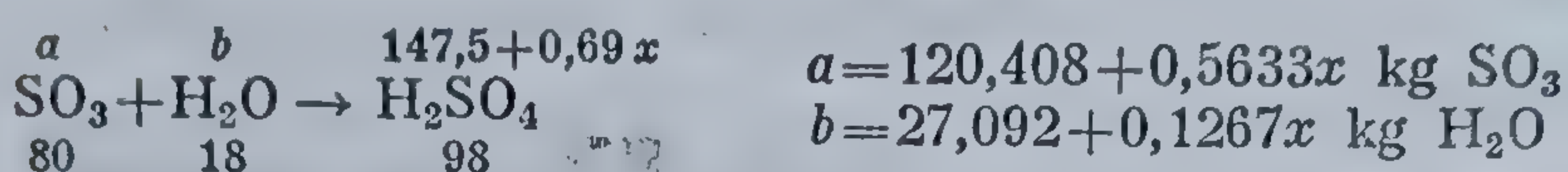
$$M_{sol \text{ finală}} = (250 + x) \text{ kg.}$$

Soluția finală, de concentrație 69%, conține: $\frac{69}{100}(250+x) = 172,5 + 0,69x$ kg H_2SO_4 .

Soluția inițială, de concentrație 10%, conține: $\frac{10}{100} \cdot 250 = 25$ kg H_2SO_4 și 225 kg H_2O .

Cantitatea de acid care rezultă în urma reacției SO_3 cu H_2O este:

$$172,5 + 0,69x - 25 = 147,5 + 0,69x \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4$$



I. Bilanț parțial pe apă

$$225 - 27,092 - 0,1267x = 77,5 + 0,31x \text{ de unde}$$

$$x = 275,723 \text{ kg } \text{SO}_3$$

Pentru verificare facem

II. Bilanț parțial pe SO_3 :

$$120,408 + 0,5633x = x \text{ de unde: } x = 275,723 \text{ kg } \text{SO}_3$$

Acesta fiind și al doilea mod de calcul al cantității de SO_3 barbotat. Masa sol. finale (69%) este: $250 + 275,723 = 525,723$ kg.

Fracțiile molare ale acidului și apei în soluția inițială vor fi:

$$X_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10/98}{10/98 + 90/18} = 0,02 \text{ respectiv } X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,98.$$

Analog se calculează și fracțiile molare ale acidului și apei în soluția finală care vor fi: $f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,29$; $f_{\text{H}_2\text{O}} = 0,71$.

29. Ce volume de oleum 20% SO_3 liber ($\rho = 1,93$ kg/l) și de soluție H_2SO_4 50% ($\rho = 1,617$ kg/l) sînt necesare pentru a prepara: a) 900 kg soluție H_2SO_4 80%; b) 1 837 kg oleum 4% SO_3 liber ($\rho = 1,88$ kg/l).

Rezolvare

$$\text{a) } 900 \text{ kg soluție } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 80\% conțin: } \begin{cases} 900 \cdot 0,8 = 720 \text{ kg } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ 180 \text{ kg apă} \end{cases}$$

720 kg H_2SO_4 provin din reacția a: $\frac{80}{98} \cdot 720 = 587,755$ kg SO_3 și 132,245 kg H_2O .

Deci, pentru a prepara 900 kg sol H_2SO_4 80%, ne sînt necesare:

$$\begin{array}{l} 587,755 \text{ kg } \text{SO}_3 \text{ și} \\ 180 + 132,245 = 312,245 \text{ kg } \text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

Notății: x — cantitatea (kg) oleum necesară la preparare
 y — cantitatea (kg) soluție H_2SO_4 50% necesară la preparare

$$x \text{ kg oleum } 20\% \text{ SO}_3 \text{ conțin: } \begin{cases} 0,2x \text{ kg SO}_3 \\ 0,8x \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ care provin din:} \\ \frac{80}{98} \cdot 0,8x = 0,653x \text{ kg SO}_3 \text{ și } 0,147x \text{ kg H}_2\text{O} \end{cases}$$

Deci: x kg oleum 20% SO_3 provin din: $0,2x + 0,653x = 0,853x$ kg SO_3 și $0,147x$ kg H_2O .

$$y \text{ kg sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 50\% conțin: } \begin{cases} 0,5y \text{ kg H}_2\text{SO}_4 \text{ care provin din:} \\ 0,408y \text{ kg SO}_3 \text{ și } 0,092y \text{ kg H}_2\text{O} \\ 0,5y \text{ kg H}_2\text{O} \end{cases}$$

Deci, pentru a obține y kg sol. H_2SO_4 50% sînt necesare: $0,408y$ kg SO_3 și $0,592y$ kg H_2O .

Formăm sistemul:

$$\begin{cases} 0,853x + 0,408y = 587,755 \text{ sau analog problemei 28: } 0,147x + 0,592y = 312,245 \\ x + y = 900 \end{cases}$$

Acesta are soluția: $x = 495,629$ kg SO_3 și $y = 404,371$ kg sol. H_2SO_4 50%.

$$\text{Volumul de oleum } 20\% \text{ SO}_3 = \frac{495,629}{1,93} = 256,803 \text{ l.}$$

$$\text{Volumul de sol. H}_2\text{SO}_4 \text{ 50\%} = \frac{404,371}{1,617} = 250,075 \text{ l.}$$

b) 1 837 kg oleum 4% SO_3 liber conțin:

$$1\,837 \cdot 0,04 = 73,48 \text{ kg SO}_3$$

1 763,52 kg H_2SO_4 care provin din:

$$1\,439,608 \text{ kg SO}_3 \text{ și } 323,912 \text{ kg H}_2\text{O.}$$

Deci, 1 837 kg oleum 4% SO_3 liber provin din: $1\,439,608 + 73,48 = 1\,513,088$ kg SO_3 și 323,912 kg apă.

Păstrînd notațiile de la pct. a) formăm următorul sistem:

$$\begin{cases} 0,853x + 0,408y = 1\,513,088 \\ x + y = 1\,837 \end{cases}$$

Acesta are soluția: $x = 1\,715,937$ kg oleum 20% SO_3 liber
 $y = 121,063$ kg sol. H_2SO_4 50%.

$$\text{Volumul de oleum } 20\% \text{ SO}_3 = \frac{1\,715,937}{1,93} = 889,0865 \text{ l}$$

$$\text{Volumul de soluție H}_2\text{SO}_4 \text{ } 50\% = \frac{121,063}{1,617} = 74,8689 \text{ l.}$$

30. Se barbotează SO_3 în soluția A obținută în urma amestecării a trei soluții de H_2SO_4 de concentrații: 1M, 1N și 78% în proporția 1:1:78, în scopul obținerii oleumului cu 20% SO_3 liber. Se cere: a) cu cât % crește masa soluției A în urma absorbției, dacă proporția este dată: 1) în greutate; 2) în volum; b) cât benzen (moli) se poate sulfona cu 20 kg oleum?

Se dau: $\rho_{\text{sol.1M}} = 1,105 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{sol.1N}} = 1,044 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{sol.78\%}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$.

R: a) 1) 157,116%; 2) 156,883%; b) 50 moli.

31. Se obține un amestec echimolar de oleum cu 20% SO_3 liber și oleum cu 60% SO_3 liber. Determinați: a) care este compoziția procentuală (% greut. și % moli) a masei lichide știind că aceasta conține absorbit fizic doar 90% din SO_3 -ul liber; b) cât (%) SO_3 liber conține oleumul ce reprezintă amestecul echimolar obținut? c) care sînt punctele de congelare ale celor doi componenți din amestecul echimolar?

Rezolvare

a) Oleumul 20% SO_3 liber conține în % moli:

$$\% \text{ SO}_3 = \frac{20/80}{20/80 + 80/98} \cdot 100 = 23,445\% \text{ și } 76,555\% \text{ H}_2\text{SO}_4.$$

Oleumul 60% SO_3 liber conține în % moli 64,758% SO_3 și 35,242% H_2SO_4 .

Masa lichidă conține:

$$76,555 + 35,242 = 111,797 \text{ moli respectiv } 10\,956,106 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{90}{100} (23,445 + 64,758) = 79,3827 \text{ moli respectiv } 6\,350,616 \text{ g SO}_3$$

$$\text{Total} = 191,1797 \text{ moli respectiv } 17\,306,722 \text{ g masă lichidă.}$$

Compoziția masei lichide va fi:

— % moli: 58,477% H_2SO_4 și 41,523% SO_3

— % greut.: 63,306% H_2SO_4 și 36,694% SO_3 .

b) Oleumul (amestecul echimolar) conține: $10\,956,106 \text{ g H}_2\text{SO}_4$
 $7\,056,24 \text{ g SO}_3$

Total: 18 012,346 g oleum

$$\% \text{ SO}_3 = \frac{7\,056,24}{18\,012,346} \cdot 100 = 39,1745\%.$$

c) Punctele de congelare ale oleumului 20% SO_3 și oleumului 60% SO_3 sînt de aproximativ $-11,4^\circ\text{C}$ respectiv 0°C .

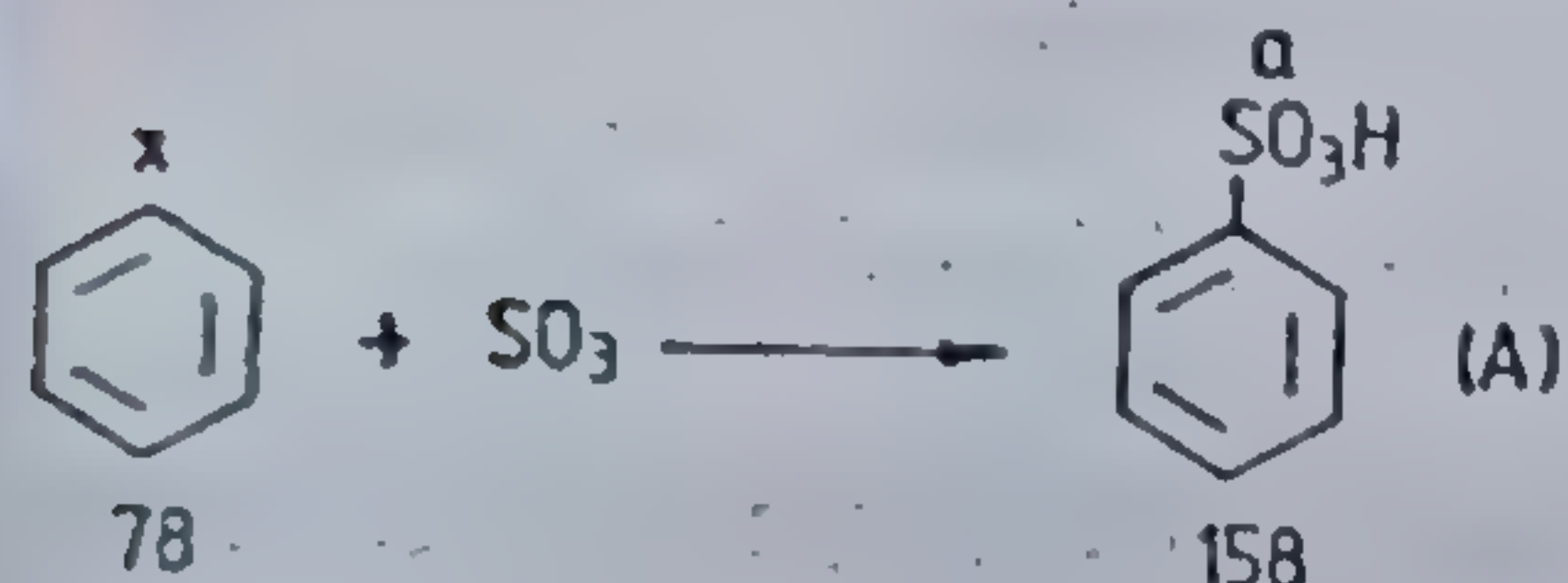
32. Se supun sulfonării, cu oleumul stocchiometric necesar, 10 kg benzen. I. Dacă sulfonarea se oprește la compus disubstituit, se obține o masă de reacție — ce conține și compus monosubstituit — în care faza organică cîntărește 25,383 kg. II. Dar, dacă sulfonarea se continuă pînă la compus trisubstituit, acesta fiind singurul compus sulfonat din faza organică, masa acesteia va fi cu 44,556% mai mare decît în cazul I. Cunoșcînd că randamentul de transformare a benzenului este același în ambele cazuri, să se determine: a) compoziția (% greutăți și % moli) fazei organice în cazurile I și II; b) randamentul de transformare al C_6H_6 ; c) dacă sulfonarea se face cu oleum 60% SO_3 liber, ce cantitate de oleum este necesară în fiecare din etapele de obținere a compuşilor mono, di și trisubstituiți (în cantități egale cu cele din cazurile I și II). Agentul activ de sulfonare este SO_3 -ul.

Rezolvare

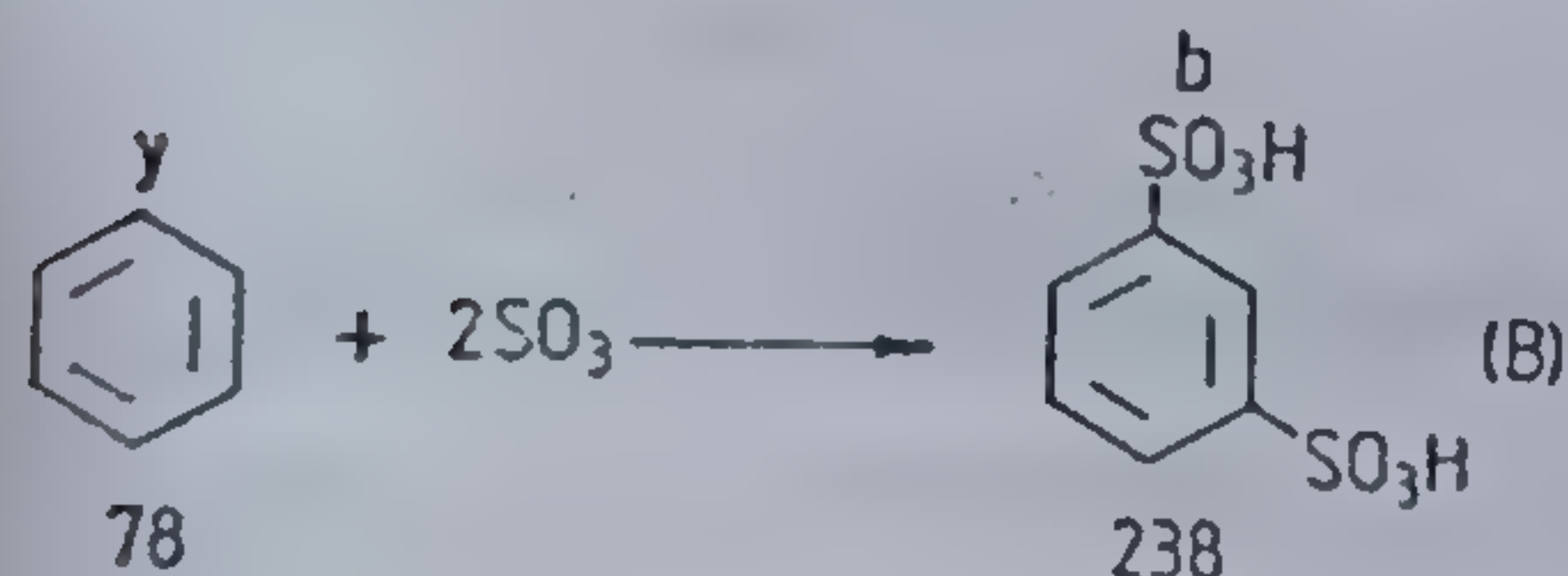
a) Notății: x — cantitatea (kg) de C_6H_6 transformată în compus monosubstituit

y — cantitatea (kg) de C_6H_6 transformată în compus disubstituit.

În cazul I ecuațiile reacțiilor de sulfonare sînt:



$a = 2,0256x$ kg compus monosubstituit (A)



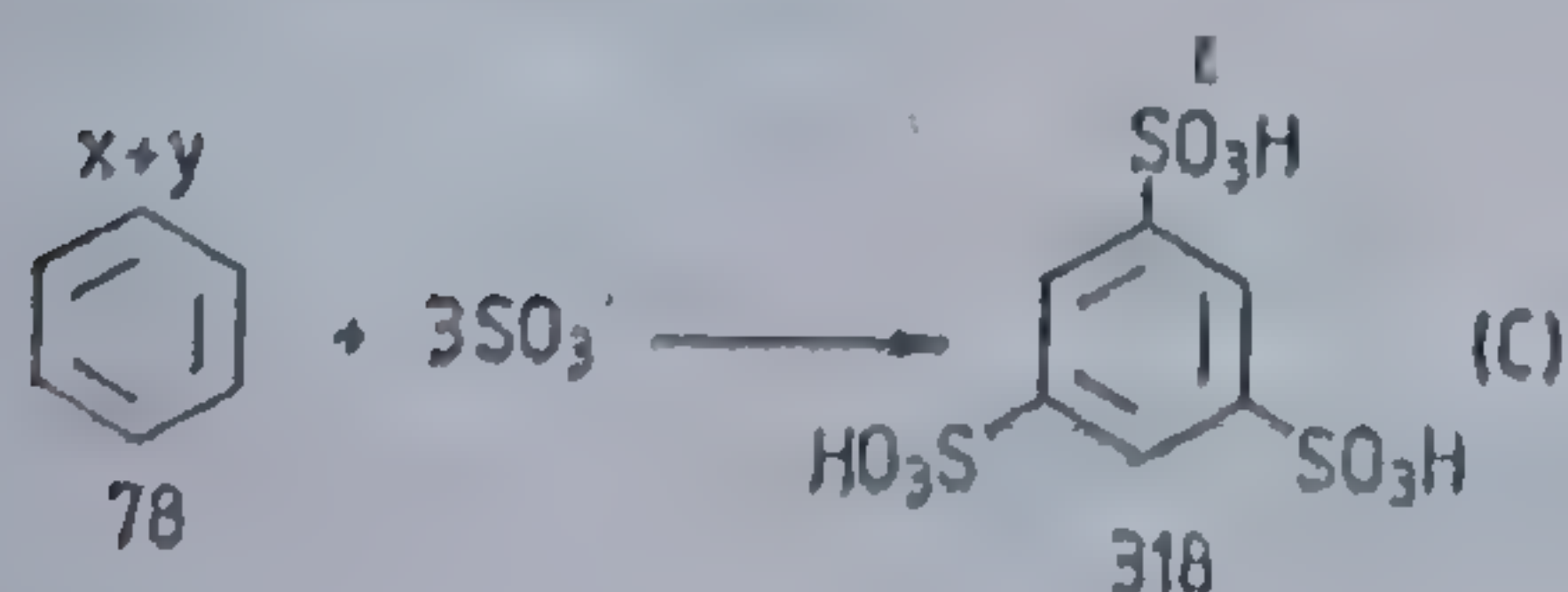
$b = 3,051y$ kg compus disubstituit (B).

Cantitatea de C_6H_6 nesulfonat $= (10 - x - y)$ kg.

Exprimînd masa fazei organice scriem ecuația:

$$2,0256x + 3,051y + 10 - x - y = 25,383 \text{ ec. (1).}$$

În cazul II intervine următoarea reacție de sulfonare:



$c = 4,077(x+y)$ kg compus trisubstituit (C).

Faza organică în cazul II are masa: $\frac{144,556}{100} \cdot 25,383 = 36,693$ kg.

Deci: $4,077(x+y) + 10 - x - y = 36,693$ ec. (2).

Din ecuațiile (1) și (2) formăm un sistem care are soluția:

$$x = 2,3497 \text{ kg } C_6H_6 \text{ și } y = 6,3253 \text{ kg } C_6H_6.$$

Cantitatea de C_6H_6 transformată $= x + y = 8,675$ kg.

Cantitatea de C_6H_6 netransformată $= 10 - 8,675 = 1,325$ kg

$$\eta_{transf.} = \frac{8,675}{10} \cdot 100 = 86,75\% \text{ ptr. pct. b)}$$

Centralizînd datele obținute pînă acum, obținem următoarele rezultate:

Faza organică	Masa (kg)	kmoli	Compoziția fazei organice		
	Componenti	Faza organică	Componenti	% greutate	% moli
Cazul I 25,3831	A: 4,7596	0,1281	A: 0,0301	A: 18,751	A: 23,497
	B: 19,2985		B: 0,0811	B: 76,029	B: 63,310
	C ₆ H ₆ : 1,325		C ₆ H ₆ : 0,0169	C ₆ H ₆ : 5,220	C ₆ H ₆ : 13,193
Cazul II 36,693	C: 35,368	0,12821	C: 0,11122	C: 96,389	C: 86,748
	C ₆ H ₆ : 1,325		C ₆ H ₆ : 0,01699	C ₆ H ₆ : 3,611	C ₆ H ₆ : 13,252

c) Ținînd cont de stoichiometria reacțiilor calculăm:

— cantitatea oleum 60% SO_3 liber necesar în cazul I:

$$(0,0301 + 0,0811 \cdot 2) \cdot 80 \cdot \frac{100}{86,75} \cdot \frac{100}{60} = 29,5562 \text{ kg oleum 60\% } SO_3$$

— analog se calculează cantitatea de oleum pentru cazul II: 51,283 kg.

33. Pentru sulfonarea unui mol de benzen pînă la acid benzen-monosulfonic, se introduce în reacție un mol de oleum cu 60% SO_3 liber. Știind că agentul activ de sulfonare este SO_3 -ul, să se determine: a) raportul masic benzen/oleum introdus în reacție; b) randamentul reacției de sulfonare; c) compoziția (% moli și % greut.) masei de reacție în momentul consumării a 18,47% din benzenul introdus. Care este raportul masic și molar benzen/oleum în acest caz? (Se consideră că numai 80% din SO_3 este absorbit fizic și deci face parte integrantă din masa de reacție).

R: a) C_6H_6 : oleum = 1 : 1,107; b) 64,75S%; c) % moli: 47,327% C_6H_6 ; 20,456% H_2SO_4 ; 21,495% SO_3 ; 10,722% $C_6H_5SO_3H$; % greut: 40,521% C_6H_6 ; 22% H_2SO_4 ; 18,876% SO_3 ; 18,595% $C_6H_5SO_3H$; moli C_6H_6 /oleum = 1/1; grame C_6H_6 /oleum = 1/1,1254.

34. Sulfatarea alcoolilor în film este un proces tehnologic ce se aplică în prezent industrial. În acest scop se folosesc gaze care conțin 7% (vol.) SO_3 și o fracție F de alcooli $\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$ cu următoarea compoziție (% greut.): 80% fracție F_1 alcooli $\text{C}_{15}-\text{C}_{18}$, 15% fracție F_2 alcooli $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$, 2% fracție F_3 parafine C_2-C_6 restul fracție F_4 aldehide și cetone C_2-C_6 .

Știind că F_n ($n=1\div 4$) conțin amestecuri echimolare de componenți și că pentru sulfatarea a 200 kg fracție F se folosesc 250 m³ gaze, determinați: a) compoziția (% moli și % greut.) fracțiilor: F și F_n ($n=1\div 4$); b) care a fost randamentul sulfatării dacă s-a introdus 20% SO_3 în exces față de cantitatea stoichiometric necesară; c) cum se modifică puritatea (conținutului în % alcooli) fracției F în urma sulfatării? Demonstrați fără a face vreun calcul — nu interesează valoarea.

Notă: compușii conținuți în fracția F sînt aciclici și conțin în molecule lor radicali alchil saturați.

Rezolvare

a) Compozițiile fracțiilor se calculează astfel:

Fracțiile F_n ($n=1\div 4$)

N	Masa F_n (g)	Formulele componentilor	Nr. moli comp. în F_n	Masa comp. în F_n	Compoziția F_n % greut. % moli
1	996	A: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	228	22,892 25
		B: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	242	24,297 25
		C: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	256	25,703 25
		D: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	270	27,108 25
2	600	E: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	186	31,000 33,333
		F: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	200	33,333 33,333
		G: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}-\text{CH}_2\text{OH}$	1	214	35,667 33,333
3	290	H: C_2H_6	1	30	10,345 20
		I: C_3H_8	1	44	15,173 20
		J: C_4H_{10}	1	58	20,000 20
		K: C_5H_{12}	1	72	24,828 20
		L: C_6H_{14}	1	86	29,655 20
4	360	M: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1	44	12,222 20
		N: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1	58	16,111 20
		O: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1	72	20,000 20
		P: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	1	86	23,889 20
		R: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	1	100	27,778 20

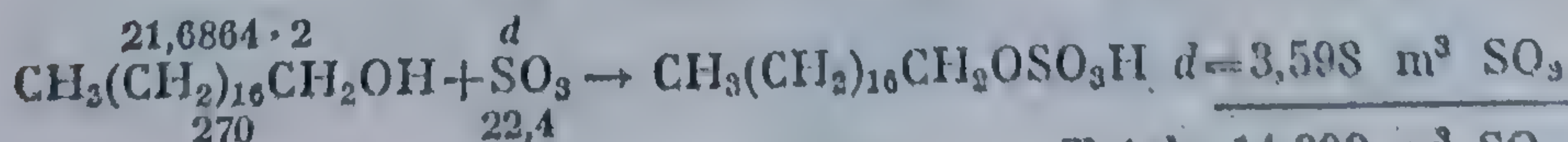
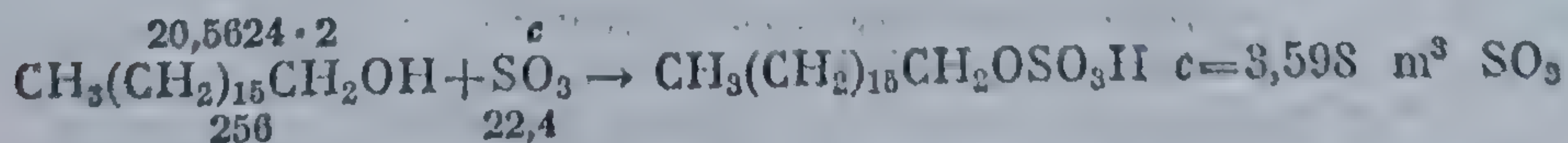
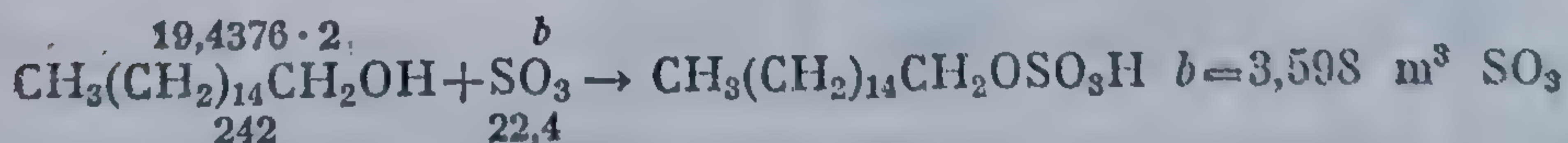
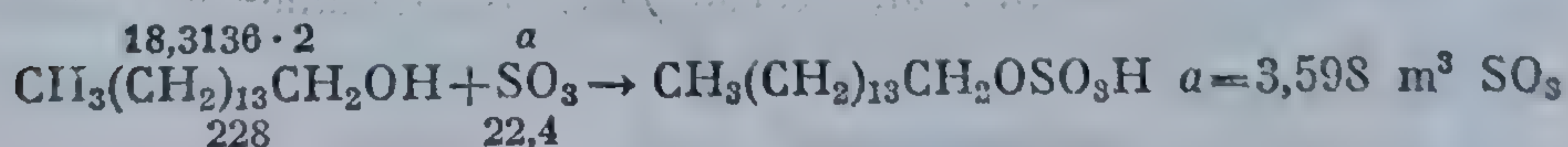
Frația F

N	Masa F _n	Masele componentilor F _n
1	80 g	18,3136 g A 19,4376 g B 20,5624 g C 21,6864 g D
2	15 g	4,65 g E 5,00 g F 5,35 g G
3	2 g	0,2069 g H 0,0758 g I 0,4 g J 0,4966 g K 0,5931 g L
4	3 g	0,3667 g M 0,4833 g N 0,6 g O 0,7167 g P 0,8333 g R

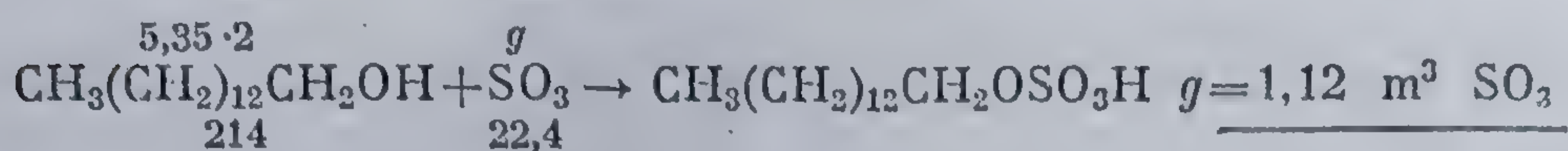
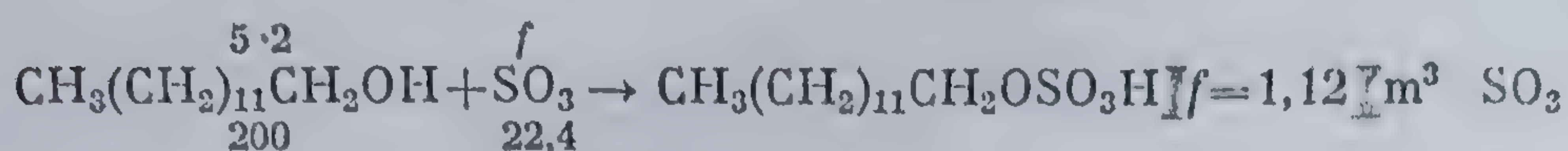
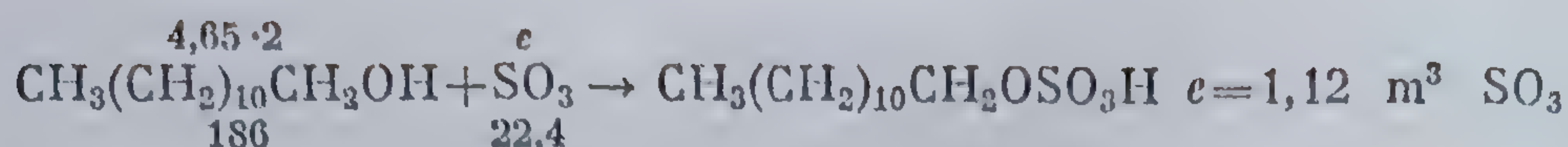
Total 100 g fracție F [care conține procente gravimetrice egale cu masele componentilor F_n.

În ceea ce privește compoziția în procente molare a fracției F, aceasta va fi: $\frac{100}{\text{Nr. compuși A-R}} = \frac{100}{17} = 5,882\%$. Deci I va conține 5,882% (moli) din fiecare component A—R.

b) Ecuațiile reacțiilor de sulfatare sînt:



$$\text{Total} = 14,392 \text{ m}^3 \text{ SO}_3$$



$$\text{Total} = 3,36 \text{ m}^3 \text{ SO}_3$$

$$\text{Total} = 17,752 \text{ m}^3 \text{ SO}_3$$

Dacă randamentul ar fi fost ideal volumul de gaze folosit ar fi fost:

$$17,752 \cdot \frac{100}{7} \cdot \frac{120}{100} = 304,32 \text{ m}^3$$

$$\text{Randamentul sulfatării va fi: } \eta = \frac{250}{304,32} \cdot 100 = 82,1504\%$$

c) Purity inițială $p\%$ a fracției F va fi:

$$p\% = 80\%$$

Prin formarea unei cantități mai mari de alcooli sulfatați față de cea de alcooli transformați, se mărește masa fracției F, scăzând totodată masa alcoolilor $C_{15}-C_{18}$ conținuți în fracție. Ca urmare, puritatea finală a fracției F va fi mai mică decât cea inițială.

35. Reacția Friedel—Crafts pentru obținerea benzofenonei] folosește fosgen și o hidrocarbură A, care se trece peste catalizatori de tipul acizi Lewis (ex.: AlCl_3). Știind că industrial se folosește un gaz care conține 98% fosgen și că după reacție gazul conține doar 2% fosgen, să se determine: a) formula hidrocarburi A; b) randamentul reacției de obținere a cetonei; c) volumul de gaz (c.n.) necesar la obținerea a 700 kg cetonă.

R: a) C_6H_6 ; b) 98,079%; c) 89,634 l.

36. Reacția Kolbe—Schmitt în acțiunea CO_2 asupra fenoxidului de Na la 125°C și 4 at, obținându-se astfel compusul A. Industrial, pentru sinteza lui A se folosește un gaz ce conține 90% CO_2 . După reacție gazul conținea doar 4% CO_2 . Se cere: a) scrieți mecanismul reacției și identificați compusul A; b) ce importanță industrială are A și care este randamentul reacției de sinteză; c) volumul de gaz necesar pentru obținerea a 500 kg compus A tehnic de puritate $x\%$. Să se afle x .

R: a) A: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$; b) din A se obține aspirina (acidul acetilsalicilic) folosită în industria farmaceutică ca medicament; 92,593%; c) 26,0435 m^3 ; $x=94,518$.

2.6.2. INDICAȚII SUPLIMENTARE DE REZOLVARE



$$\% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{71 \cdot 2}{127} \cdot 100 = 111,811\%$$



$$\% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{71}{74,5} \cdot 100 = 95,302\%$$

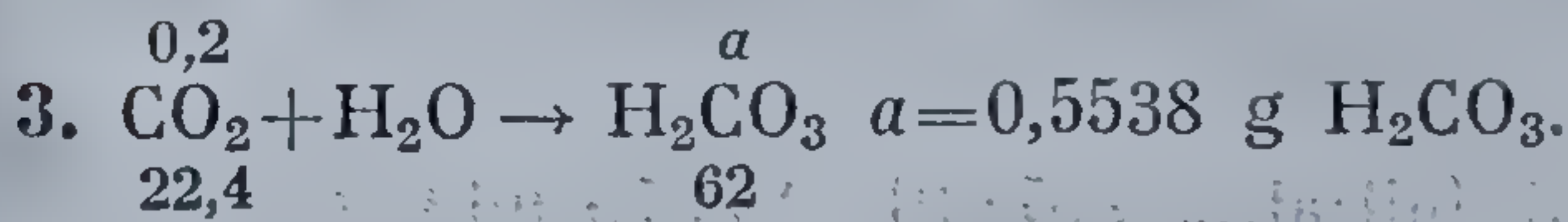
$$- \text{pt. NaClO}_2: \% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{71 \cdot 2}{90,5} \cdot 100 = 156,906\%$$

$$- \text{pt. KClO}_3: \% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{3 \cdot 71}{122,5} \cdot 100 = 173,877\%$$

$$- \text{pt. Ca}(\text{OCl})_2: \% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{71 \cdot 2}{143} \cdot 100 = 99,3\%$$

$$- \text{pt. Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}: \% \text{Cl}_{\text{activ}} = \frac{71 \cdot 2}{197} \cdot 100 = 72,081\%$$

$$2. \% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{96}{100 + 9,6} \cdot 100 = 87,591\%$$



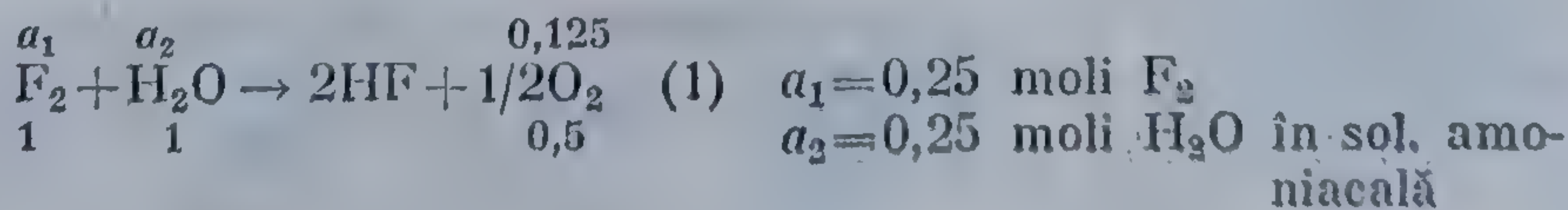
Soluția

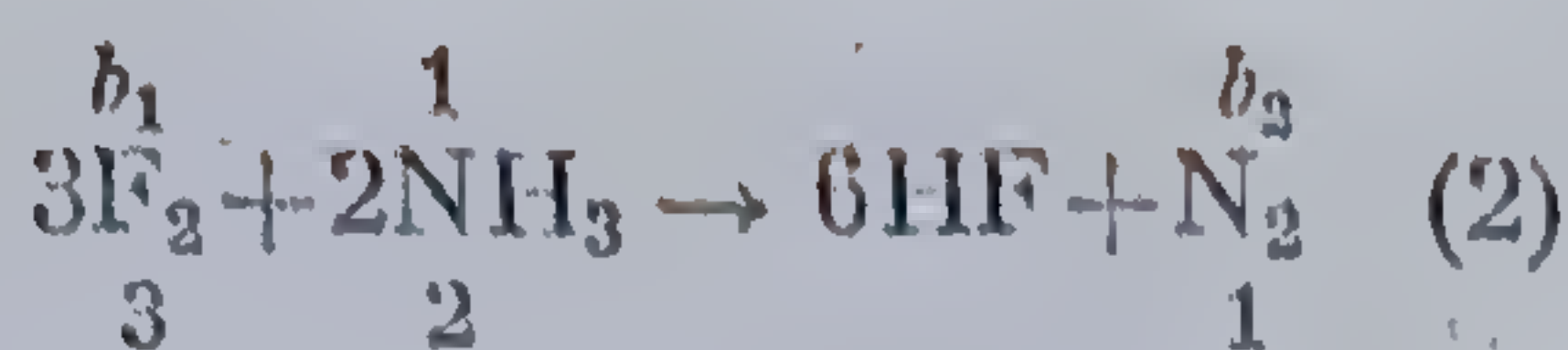
Componenți

Compoziția

Masa	Nr. moli	Masa	Nr. moli	% greut.	% moli
5 000,393 g	277,777 moli	0,5538 g	$8,9323 \cdot 10^{-3}$ moli	0,11	0,032
		H_2CO_3	moli H_2CO_3		
		4 999,8392 g	277,7688 moli	999,89	999,968
		H_2O	moli H_2O		

4. a) Elementul electronegativ care poate dislocui oxigenul din apă este fluorul. Gazul biatomic va fi deci: F_2 .
Ecuatiile reacțiilor vor fi:





$b_1 = 1,5$ moli F_2
 $b_2 = 0,5$ moli N_2 de unde:
 moli $O_2 = 0,125$ moli
 rezultă din ec. (1).

Masa soluției amoniacale $= 0,25 \cdot 18 \text{ g } H_2O + 1 \cdot 17 \text{ g } NH_3 = 21,5 \text{ g}$
 iar $C\% \text{ } NH_3 = 79,07\%$.

b) Aerul obținut conține: $0,5$ moli $N_2 + 0,125$ moli $O_2 = 0,625$ moli aer.
 Volumul aerului $= 0,625 \cdot 22,4 = 14 \text{ l}$.

c) Volumul F_2 barbotat $= (0,25 + 1,5) 22,4 = 39,2 \text{ l}$.

5. $(100 - 1,03) \text{ ml } H_2O \dots\dots\dots$ dizolvă $\dots\dots\dots \frac{1,03}{26} \cdot 22\,400 \text{ ml } C_2H_2$

$100 \text{ ml } H_2O \dots\dots\dots x = 896,6198 \text{ ml } C_2H_2$
 $p = 896,6198 / 103 = 8,705 \text{ atm}$.

7. a) Gazul de sinteză ($CO + 3H_2$) conține $\%$ vol.: 25% CO și 75% H_2 .

Amestecul absorbit va conține:

$$2,319 \cdot \frac{1\,837}{100} \cdot 0,25 \cdot 10 = 106,5 \text{ ml } CO$$

$$1,819 \cdot \frac{1\,837}{100} \cdot 0,75 \cdot 10 = 250,613 \text{ ml } H_2$$

Volumul amestec absorbit $= 357,113 \text{ ml}$.

Compoziția amestecului gazos se calculează analog aplicațiilor de la cap. 2.2.

b) Volumul gazului inițial $= 1\,837 \cdot 10 = 18\,370 \text{ ml}$ $\left\{ \begin{array}{l} 4\,592,5 \text{ ml } CO \\ 13\,777,5 \text{ ml } H_2 \end{array} \right.$

Variația de volum: $\frac{357,113}{18\,370} \cdot 100 = 1,944\%$.

Volumul scade cu $1,944\%$ în urma absorbției.

După absorbție gazul conține:

$$4\,592,5 - 106,5 = 4\,486 \text{ ml } CO$$

$$13\,777,5 - 250,613 = 13\,526,887 \text{ ml } H_2$$

$$\text{Vol. total} = 18\,012,887 \text{ ml}$$

Variația compoziției Δ vor fi:

Compoziția gazului

Inițial

$\%$ greut. $\%$ moli

$CO:$ $82,353$ 25

$H_2:$ $17,647$ 75

După absorbție

$\%$ greut. $\%$ moli

$82,279$ $24,905$

$17,721$ $75,095$

Variația compoziției Δ

După absorbție

$\%$ greut. $\%$ moli

$0,089$ $0,38$

$0,4193$ $0,1267$

9. x — cantitatea (g) de apă care rămâne în soluția concentrată.

$$\frac{15,5}{15,5+x} = \frac{26}{100} \quad \text{de unde: } x=44,115 \text{ g apă.}$$

Masa soluției în urma evaporării scade cu:

$$\Delta\% = \frac{100-15,5-44,115}{100} \cdot 100 = 40,385\%.$$

11. $pV=nRT$; $1 \cdot 100 = n \cdot 0,082 \cdot 293$; de unde: $n=4,16216$ moli HCl.

Rap. molar în sol. saturată: $\frac{\text{HCl}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{70/36,5}{100/18} = \frac{1}{2,8968}$

Moli $\text{H}_2\text{O} = 4,16216 \cdot 2,8968 = 12,0569$ moli sau 217,025 g apă.
Pe baza datelor din anexa 6 se construiește graficul din figura 2.12.

De aici rezultă $\Delta H_s = -13,2 \text{ kcal/mol}$.

Efectul termic produs va fi: $Q = -13,2 \cdot 4,16216 = -54,94 \text{ kcal}$.

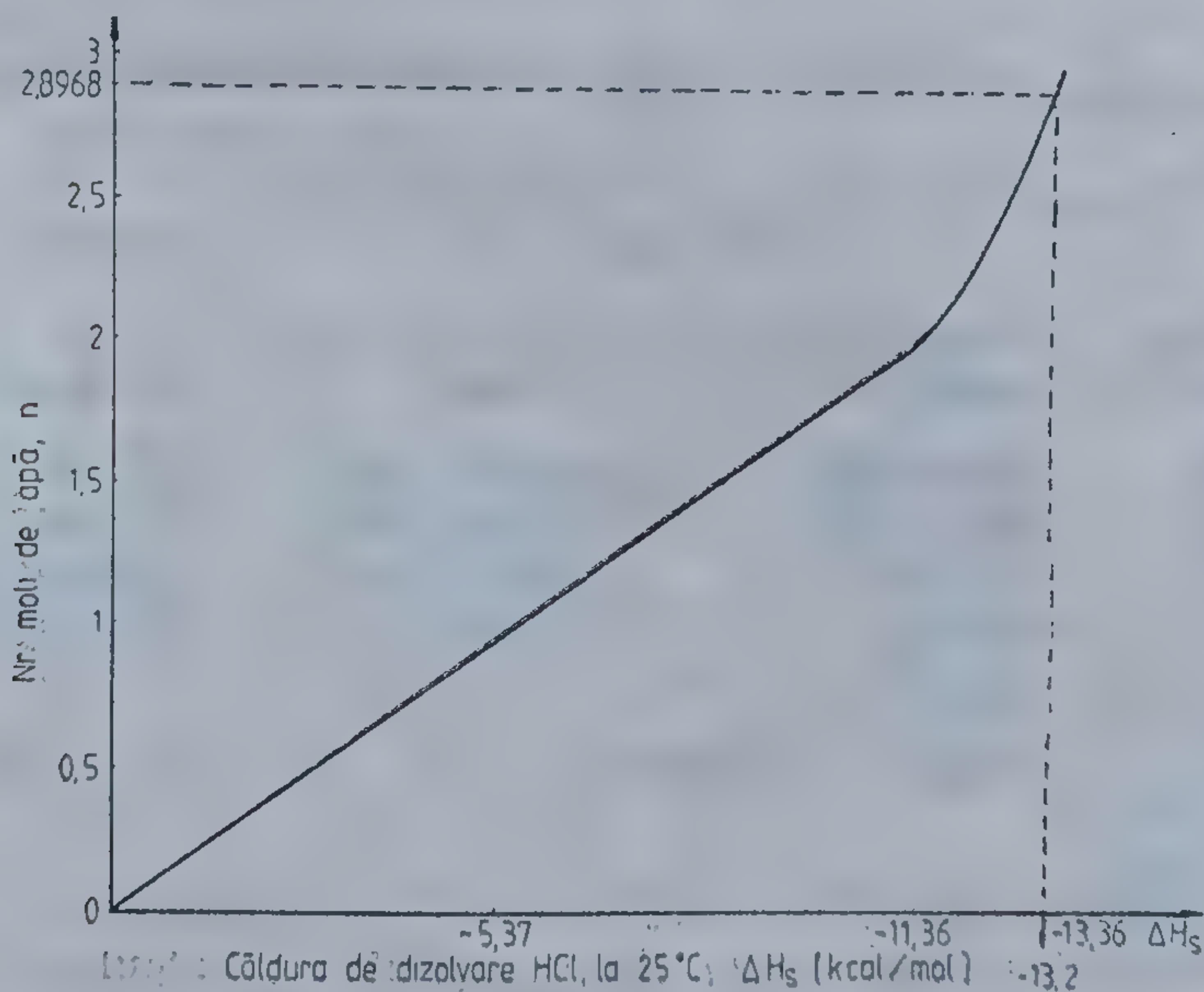
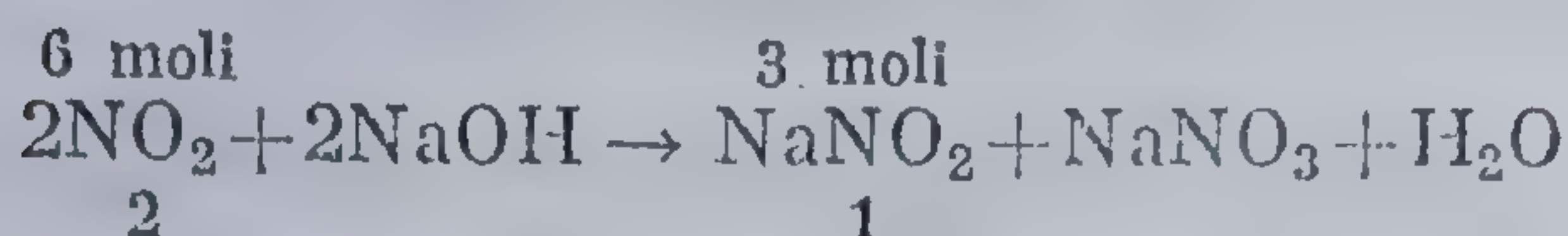
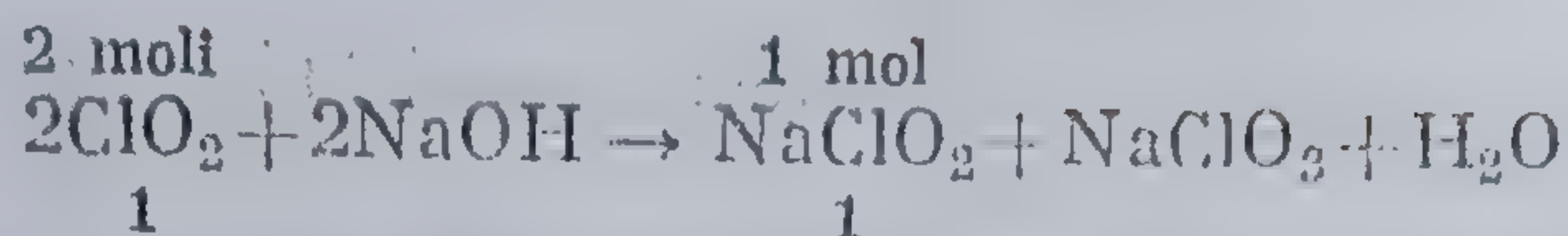


Fig. 2.12. Curba de dizolvare în apă a HCl, la 25°C.

12. a) Numai după aducerea în condiții normale (c.n.) și condensarea apei volumul scade pentru că arderea metanului are loc fără variație de volum: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

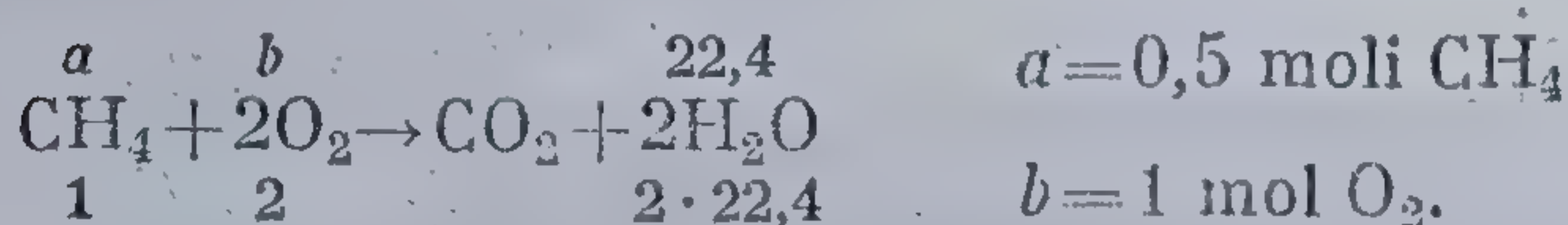
$$1 \text{ vol.} + 2 \text{ vol.} = 1 \text{ vol.} + 2 \text{ vol.}$$

b) Ecuațiile reacțiilor sînt:



Amestecul solid

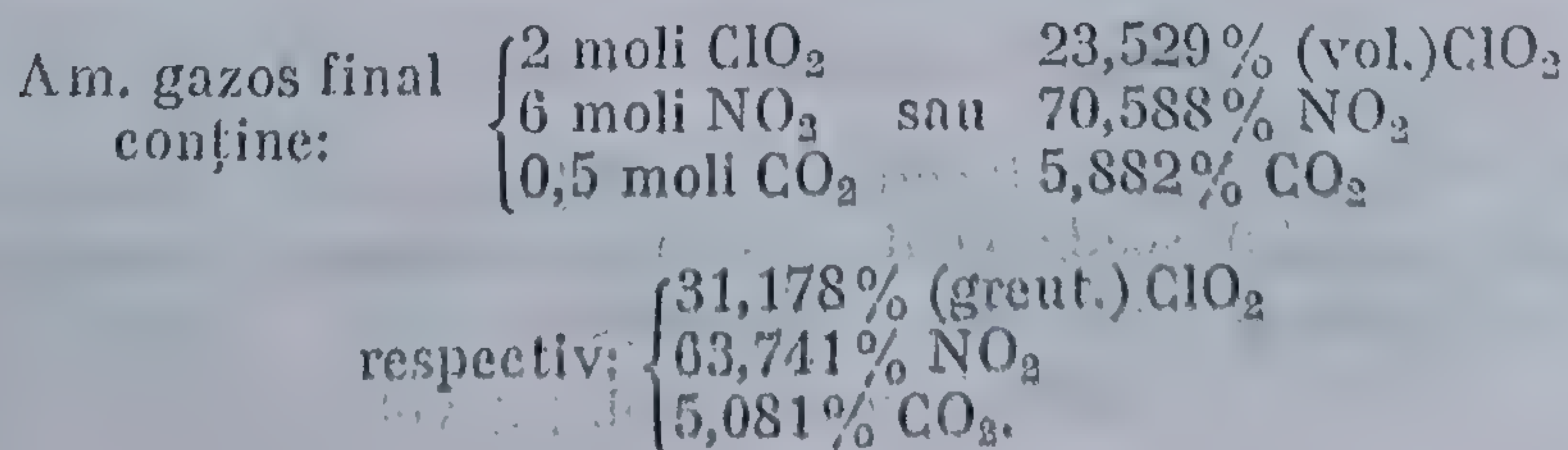
Nr. moli componenți	Masa componenți
1 mol NaClO ₂	90,5 g NaClO ₂
1 mol NaClO ₃	106,5 g NaClO ₃
3 moli NaNO ₂	69 · 3 = 207 g NaNO ₂
3 moli NaNO ₃	85 · 3 = 255 g NaNO ₃
Total	= 659 g amestec solid

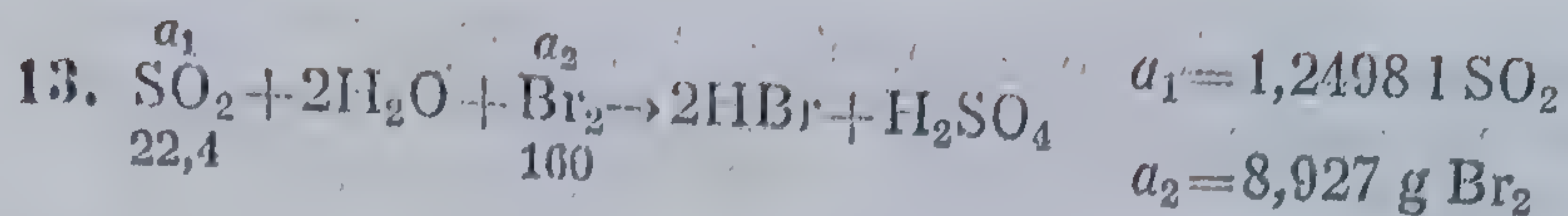


Ameslec gazos inițial

Nr. moli de componenți	Masa compo- nentilor	Compoziția am. inițial % moli	% greut.
2 moli ClO ₂	135 g ClO ₂	21,053% ClO ₂	29,933% ClO ₂
6 moli NO ₂	276 g NO ₂	63,158% NO ₂	61,197% NO ₂
0,5 moli CH ₄	8 g CH ₄	5,263% CH ₄	1,774% CH ₄
1 mol O ₂	32 g O ₂	10,526% O ₂	7,095% O ₂
Total = 9,5 moli respectiv: 9,5 · 22,4 = 212,8 l amestec inițial	Total = 451 g amestec inițial		

c) Compoziția amestecului gazos inițial s-a calculat la pct. b)





$$\text{Puritatea } x\% = \frac{1,2498}{2} \cdot 100 = 62,49\%$$

$$14. Q_1 = 10 \cdot 37,2 = 372 \text{ kJ}$$

$$Q_2 = (65 - 18) \frac{1\,043 \cdot 10 \cdot 32}{1\,000} = 15\,686,72 \text{ kJ}$$

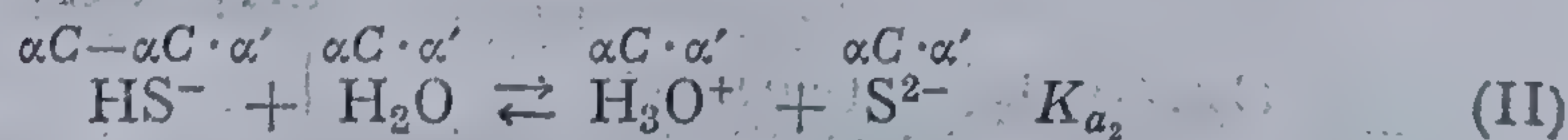
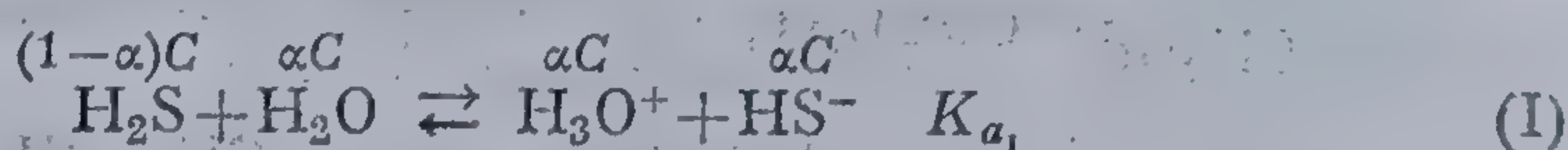
$$Q_3 = (130 - 65) \frac{1\,257 \cdot 10 \cdot 32}{1\,000} = 26\,145,6 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{total}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 42\,204,32 \text{ kJ}$$

16. Notății:

α, α' — gradele de disociere în prima și respectiv a doua treaptă de disociere a H_2S ;

K_{a_1}, K_{a_2} — constantele de aciditate în prima și a doua treaptă de ionizare:



$$K_{a_1} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{HS}^-}}{C_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{2\alpha^2}{1-\alpha} = 6,3 \cdot 10^{-8}, \text{ de unde: } \alpha = 0,0177\%$$

$$K_{a_2} = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{S}^{2-}}}{C_{\text{HS}^-}} = \frac{(\alpha')^2 \cdot \alpha C}{1-\alpha'} = 1,3 \cdot 10^{-12}, \text{ de unde: } \alpha' = 0,00605\%$$

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ total}} &= C_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (I)}} + C_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ (II)}} + 10^{-7} = \alpha \cdot C + \alpha' \cdot \alpha C + 10^{-7} = \\ &= 3,548 \cdot 10^{-4} + 2,1465 \cdot 10^{-6} + 10^{-7} = 3,5705 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}_3\text{O}^+ \text{ total}}$$

$$\text{pH} = -\log(3,5705 \cdot 10^{-4}) = 3,4473$$

$$\begin{aligned} \text{Nr. molecule H}_2\text{S nedisociate} &= (2 - 3,548 \cdot 10^{-4}) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = \\ &= 1,2044 \cdot 10^{24} \end{aligned}$$

$$\text{Nr. moli H}_2\text{O consumați} = 3,5695 \cdot 10^{-4}$$

$$1\,100 - 68 = 1\,032 \text{ g apă echivalente cu } 57,333 \text{ moli.}$$

Nr. molecule $H_2O = (57,333 - 3,5695 \cdot 10^{-4}) \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,4532 \cdot 10^{25}$.

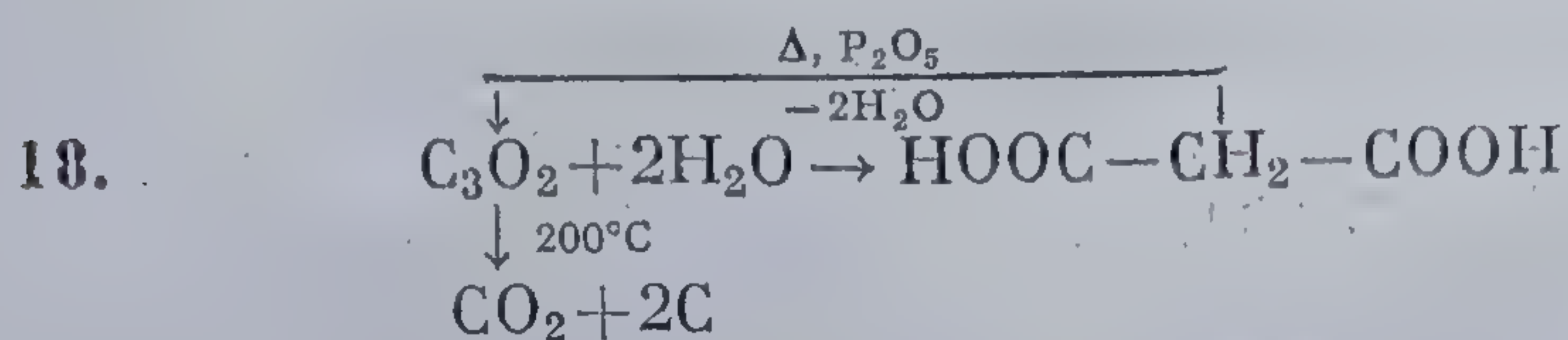
Nr. ioni HS^- nedisociați $= (2 - \alpha \cdot C \cdot \alpha') \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 1,2046 \cdot 10^{24}$.

$C_{H_3O^+} = 2,1499 \cdot 10^{20}$

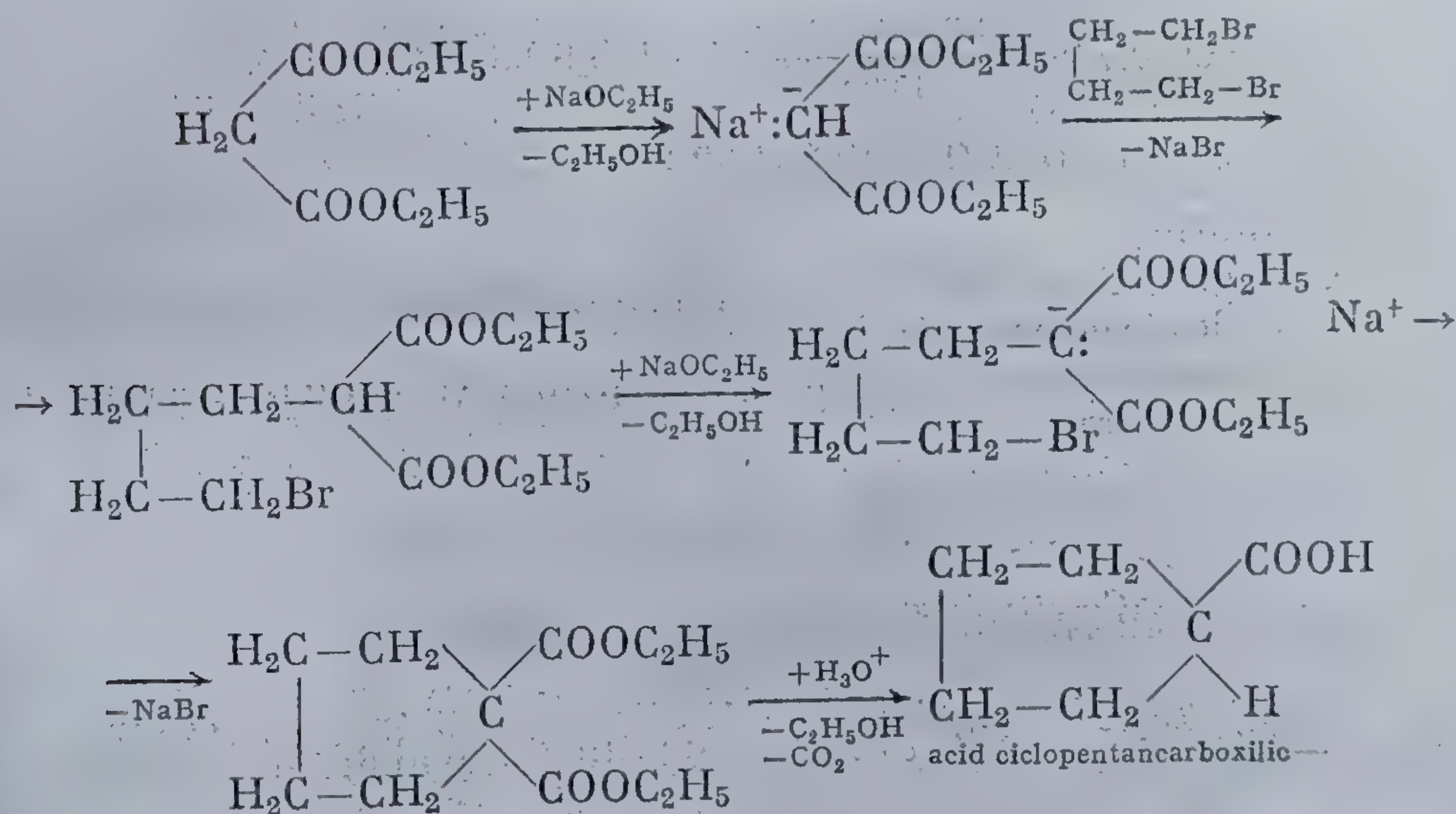
$C_{S^{2-}} = 1,2928 \cdot 10^{18}$

$C_{HO^-} = 10^{-7} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 6,023 \cdot 10^{16}$

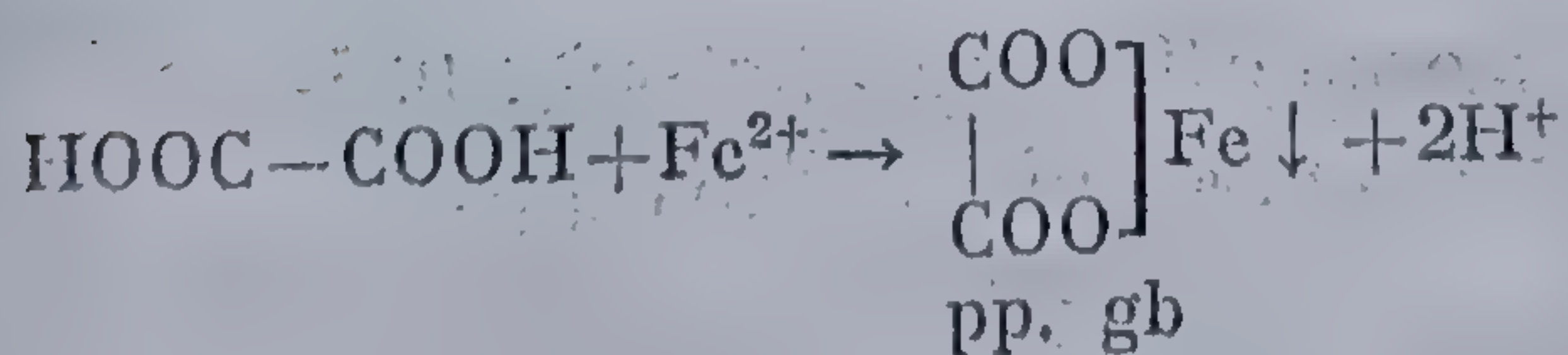
Total molecule și ioni $= 3,6941 \cdot 10^{25}$.



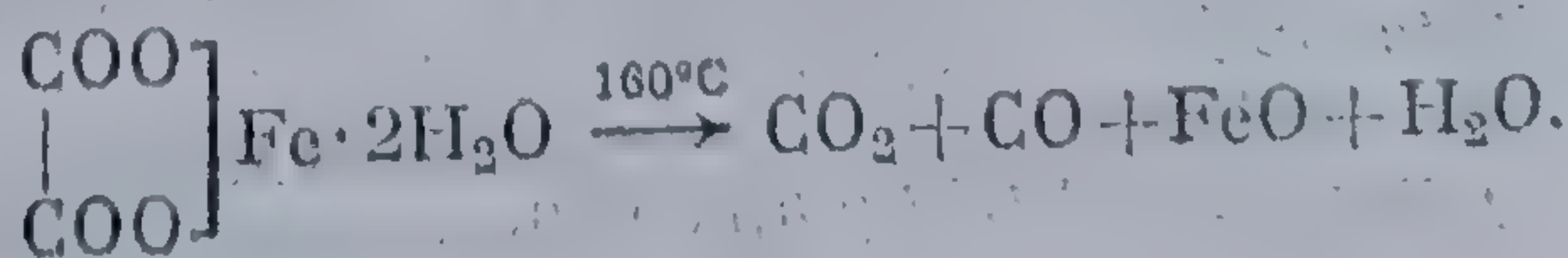
19. Șirul transformărilor este următorul:

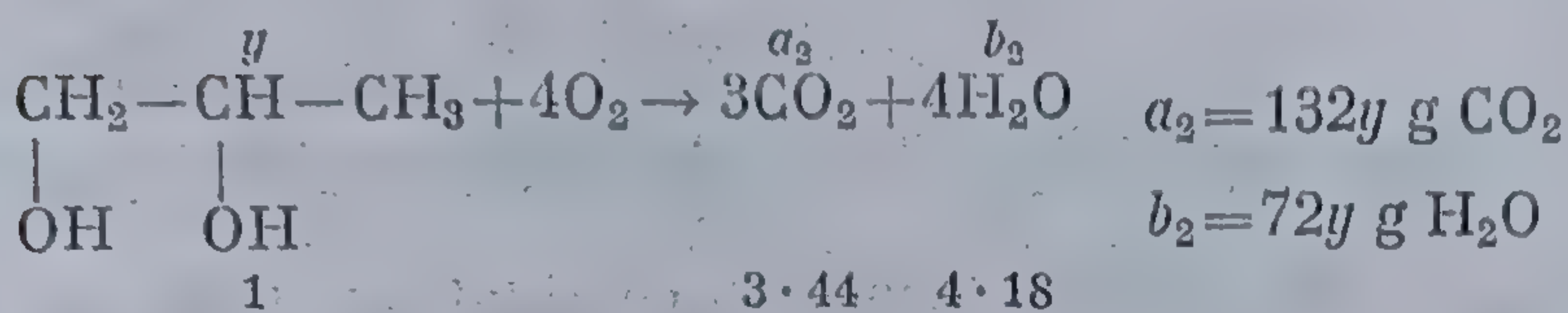
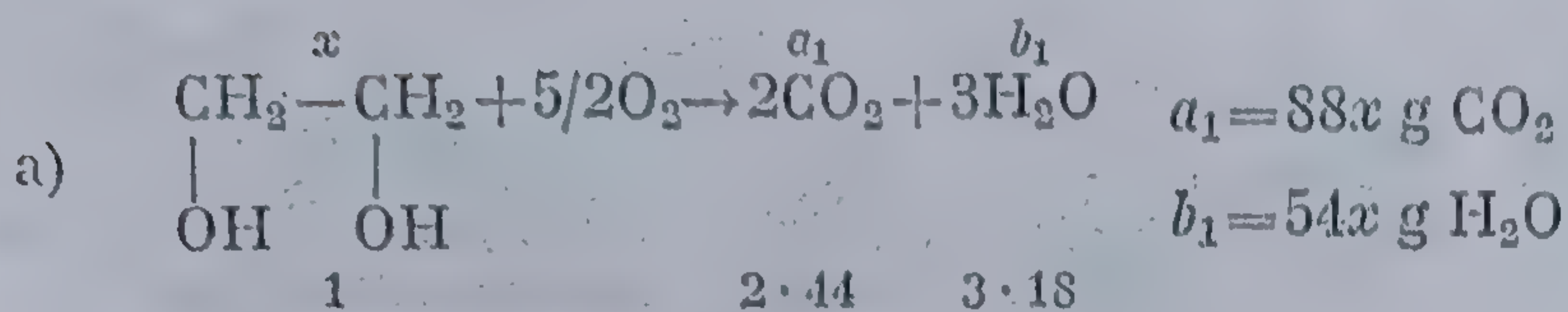
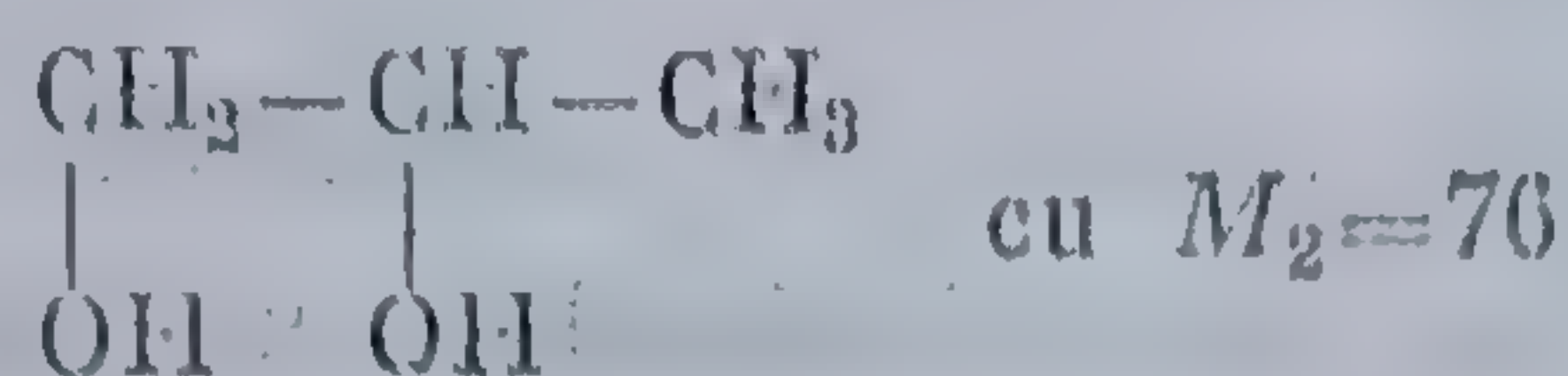
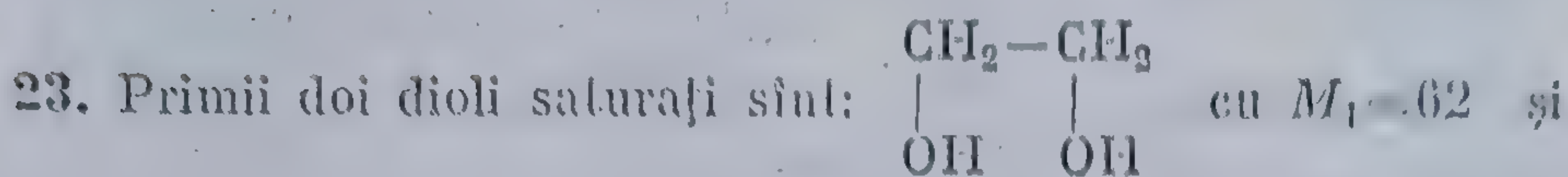
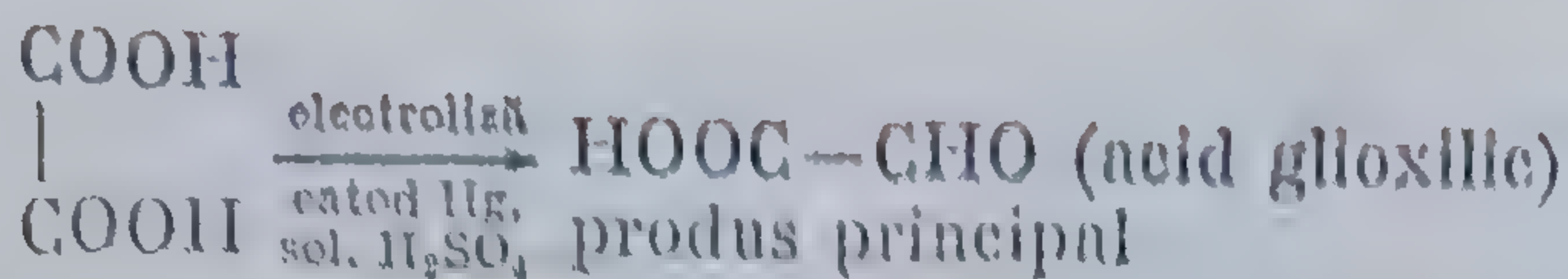


20. Ecuațiile reacțiilor care intervin în problemă sînt:



| evaporare
| cristalizare





$$a=88x+132y$$

$$\text{iar: } a+b=142x+204y$$

$$b=54x+72y$$

$$x = \frac{a-132y}{88} = \frac{b-72y}{54} \quad \text{de unde: } y=0,068a+0,111b$$

$$x = \frac{a-132(0,068a+0,111b)}{88} = 0,1665b-0,0906a$$

$$\frac{x}{y} = \frac{2,4486b-1,3323a}{a-1,6324b}$$

b) Dacă: $x=y$ rezultă: $2,4485b-1,3323a=a-1,6324b$
de unde: $a=1,7497b$

$$\frac{\text{moli CO}_2}{\text{moli H}_2\text{O}} = \frac{a/44}{b/18} = \frac{1,7497b/44}{b/18} = \frac{1}{1,397}$$

$$24. \eta_{\text{produs util}} = \frac{\text{cantitatea de toluen transf. în acid benzoic}}{\text{cantitatea de toluen transformată}} = 0,89$$

$$\eta_{\text{oxidare}} = \frac{\text{cantitatea de toluen transformată}}{\text{cantitatea de toluen introdusă}} = 0,98$$

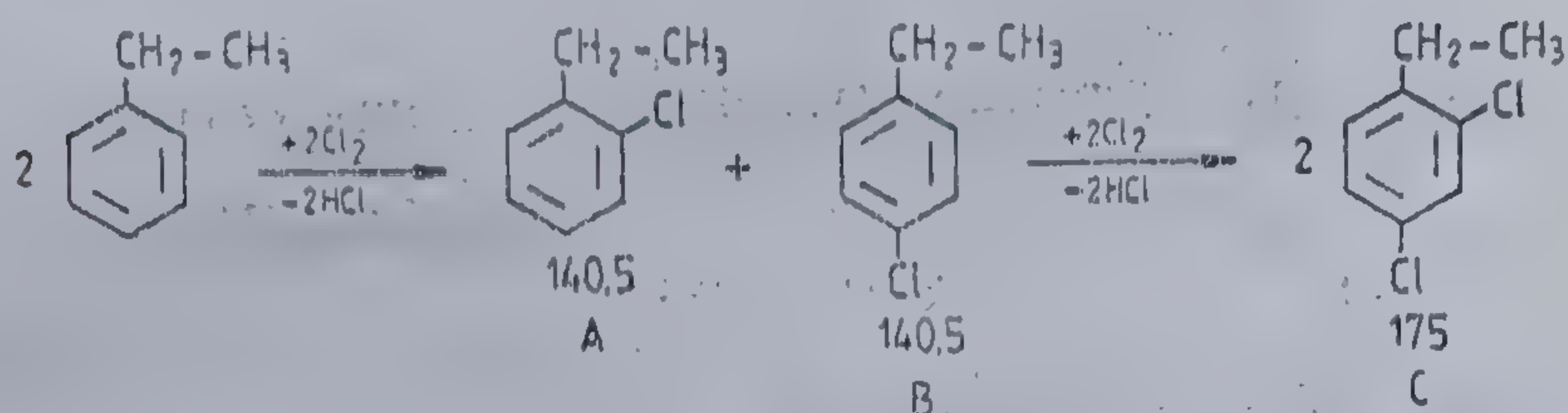
$$\text{Conversia utilă } x = \frac{\text{cantitatea de toluen transf. în acid benzoic}}{\text{cantitatea de toluen introdusă}} =$$

$$= 0,98 \cdot 0,89 = 0,8722.$$

$$\text{Deci: } x = 87,22\%.$$

$$25. \text{ a) } 1/0,07 = 14,3 \text{ atm; b) } 1/0,14 = 7,15 \text{ atm; c) } 1 \text{ atm.}$$

27. a) Reacțiile de clorurare sînt:



b) x — masa (g) compuși monoclorurați conținuți în masa de reacție;

y — masa (g) compus diclorurat conținut în masa de reacție.
Formăm sistemul:

$$\begin{cases} \frac{25,267}{100} \cdot x + \frac{40,471}{100} \cdot y = 60 \\ \frac{x/140,5}{y/175} = \frac{3}{2,5} \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{de unde rezultă:} \\ x = 89,048 \\ y = 92,431. \end{matrix}$$

$$\text{Cantitatea (g) etilbenzen transf. în compus C} = \frac{92,431}{175} \cdot 106 = 55,9868 \text{ g.}$$

$$\text{Cantitatea (g) etilbenzen transf. în compușii A și B} = \frac{89,048}{140,5} \cdot 106 = 67,1821 \text{ g.}$$

Fie ex — excesul de etilbenzen, introdus în reacție:

$$\frac{40}{100} = \frac{55,9868}{55,9868 + 67,1821 + ex}$$

de unde: $ex = 16,7981 \text{ g etilbenzen în masa de reacție.}$

Masa de reacție

Prođuși	Nr. moli prođuși	Masa prođuși (g)	Compoziția masei de reacție (% greut.)
$oC_6H_4C_2H_5Cl$	0,2113	29,6877	14,973
$pC_6H_4C_2H_5Cl$	0,4225	59,3603	29,938
$C_6H_3C_2H_5Cl_2$	0,5282	92,431	46,617
$C_6H_5C_2H_5$	0,1585	16,7981	8,472

Total g = 198,2771
masa de reacție

$$c) \eta_{\text{clorurare}} = \frac{55,9868 + 67,1821}{55,9868 + 67,1821 + 16,7981} \cdot 100 = 88\%$$

$$\eta_{A, B} = \frac{67,1821}{55,9868 + 67,1821 + 16,7981} \cdot 100 = 48\%$$

30. a) 1) Se calculează analog aplicațiilor din cap. 2.3, concentrația soluției A. Se obține $C = 76,219\%$ H_2SO_4 .

100 g sol. A conține $\begin{cases} 76,219 \text{ g } H_2SO_4 \\ 23,781 \text{ g } H_2O \end{cases}$ care pot reacționa cu:

$$\frac{23,781}{18} \cdot 80 = 105,693 \text{ g } SO_3$$

cu formarea: $\frac{23,781}{100} \cdot 98 = 23,403 \text{ g } H_2SO_4$.

Notatie: x — g SO_3 barbotat

$$\frac{20}{100} = \frac{x - 105,693}{100 + x} \text{ de unde: } x = 157,11625 \text{ g } SO_3.$$

Creșterea masei sol. A va fi de 157,116%.

2) Se rezolvă analog cu 1)

b) Moli $C_6H_6 = \frac{4}{80} \cdot 1000 = 50$ moli.

33. a) Oleumul 60% SO_3 liber conține în % moli:

$$\% SO_3 = \frac{60/80}{60/80 + 40/98} \cdot 100 = 64,758\% SO_3 \text{ și } 35,242\% H_2SO_4$$

$$\bar{M}_{\text{oleum } 60\% SO_3} = \frac{64,758}{100} \cdot 80 + \frac{35,242}{100} \cdot 98 = 86,3436 \text{ g/mol oleum}$$

$$\frac{C_6H_6}{\text{oleum}} = \frac{78}{86,3436} = \frac{1}{1,107}$$

b) $\eta_{\text{sulfonare}} = 64,758\%$.

c) Din 1 mol C_6H_6 : se consumă: 0,1847 moli și rămân: 0,8153 moli sau 63,5934 g.

Din 1 mol oleum se consumă: $0,1847 \cdot 80 = 14,776 \text{ g SO}_3$;
rămân: $86,3436 - 14,776 = 71,5676 \text{ g}$

care conțin: $\begin{cases} \frac{35,242}{100} \cdot 98 = 34,5372 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \\ 37,0304 \text{ g SO}_3 \end{cases}$

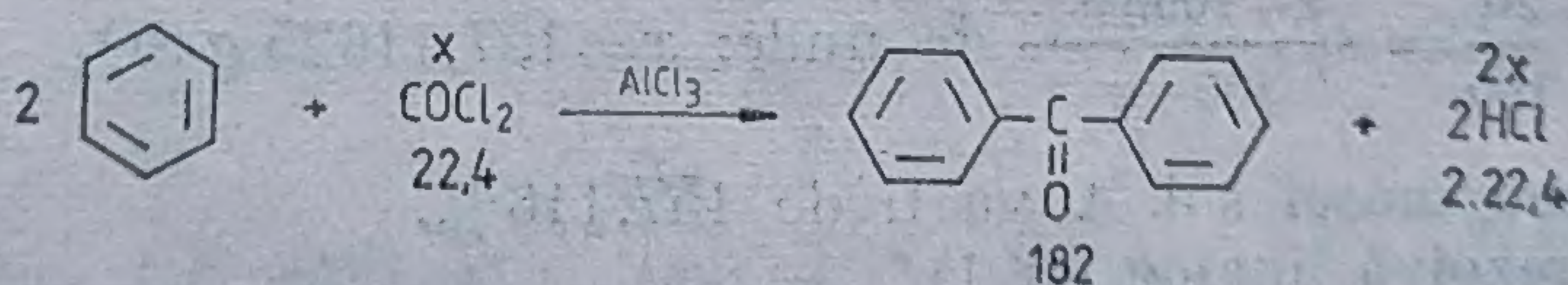
Masa de reacție

Componenti	Nr. moli componenti	Masa (g) componenti	Compoziția masei de reacție % greut.	% moli
C_6H_6	0,8153	63,5934	40,521	47,327
H_2SO_4	0,3524	34,5372	22,000	20,456
SO_3	0,3703	29,6243	18,876	21,495
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	0,1847	29,1826	18,595	10,722
Total:	1,7227 moli	156,9375 g		

masa de reacție masa de reacție

$$\begin{aligned} \frac{\text{moli C}_6\text{H}_6}{\text{moli oleum}} &= \frac{0,8153}{0,3524 + 0,46288} = \frac{1}{1} \\ \frac{\text{g C}_6\text{H}_6}{\text{g oleum}} &= \frac{63,5934}{34,5372 + 37,0304} = \frac{1}{1,1254} \end{aligned}$$

35. b) Ecuația reacției este următoarea:
unde x este volumul de COCl_2 conținut în 100 l gaz industrial și consumat în reacție



Du pă reacție gazul va conține: $98 - x \text{ l COCl}_2$
2 l alte gaze
 $2x \text{ l HCl}$

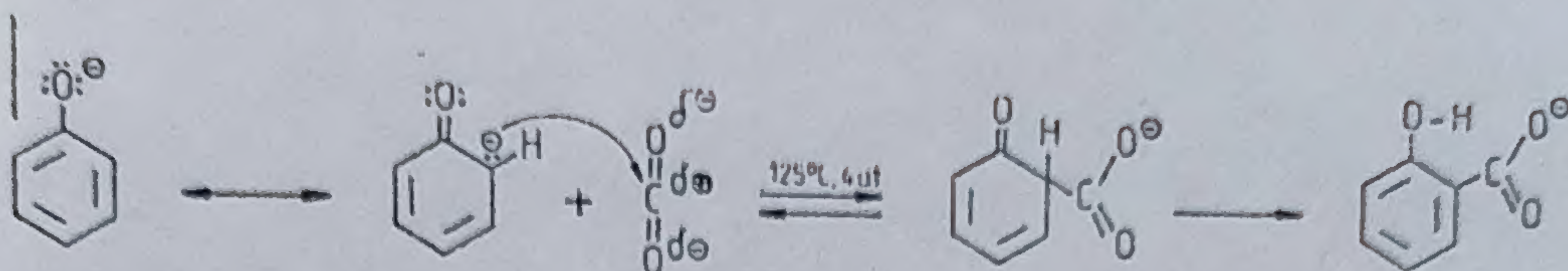
$$\text{Volum} = 100 + x \text{ l.}$$

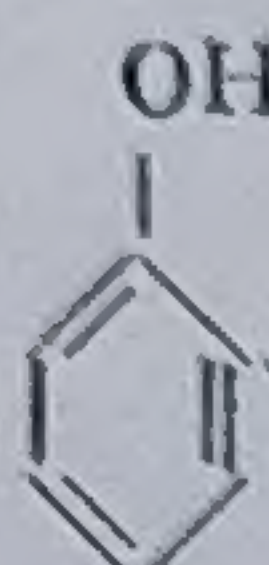
$$\frac{2}{100} = \frac{98 - x}{100 + x} \text{ de unde: } x = 94,1176 \text{ l COCl}_2 \text{ consumat în reacție}$$

$$\eta = (96,1176/98) \cdot 100 = 98,079\%$$

$$\text{c) Vol. gaz} = 700 \cdot \frac{100}{98,079} \cdot \frac{22,4}{182} \cdot \frac{100}{98} = 89,634 \text{ l.}$$

36. a)

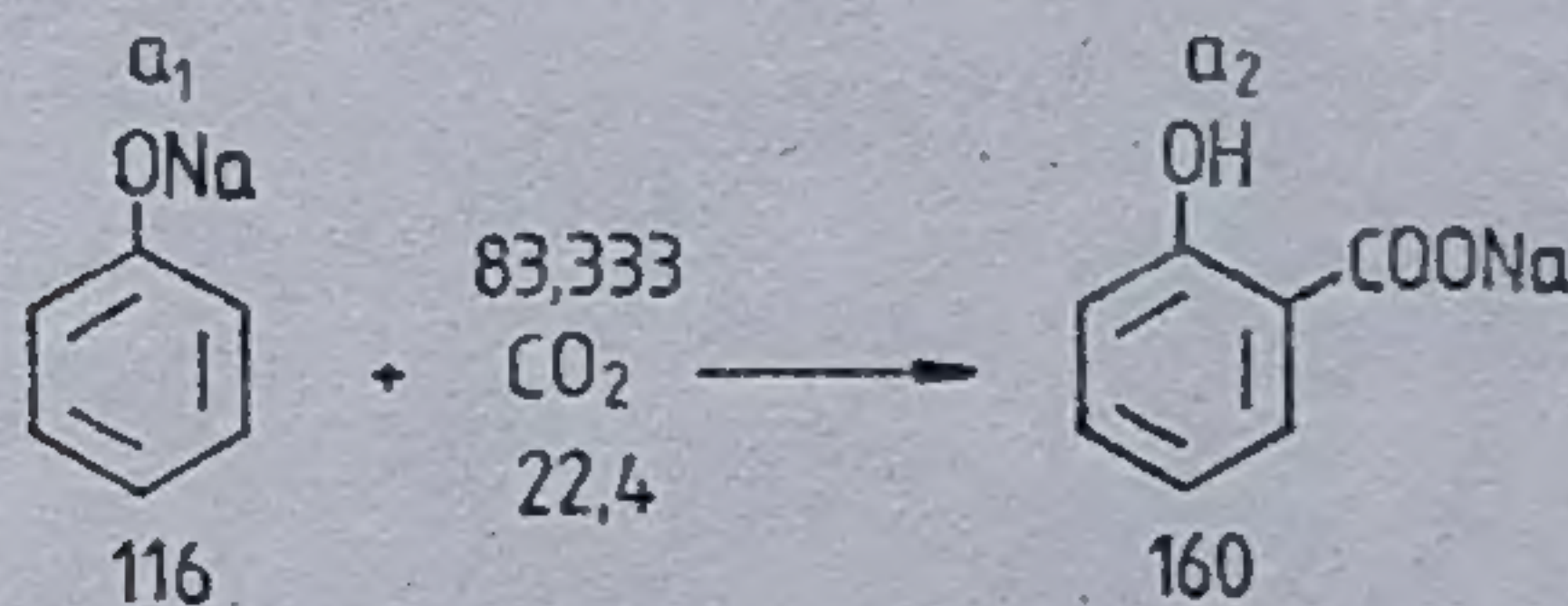


A este:  COONa (sarea de sodiu a acidului salicilic sau salicilatul de sodiu)

b) y = volumul CO_2 consumat în reacție

$$\frac{4}{100} = \frac{90 - y}{100 - y}; \text{ de unde } y = 83,333 \text{ l}$$

$$\eta = (83,333/90) \cdot 100 = 92,593\%$$



$a_1 = 431,548 \text{ g}$ fenoxid reacționat
 $a_2 = 595,238 \text{ g}$ salicilat.

Cantitatea de fenoxid introdus în reacție = $431,548 \cdot \frac{100}{92,593} = 466,0698 \text{ g}$.

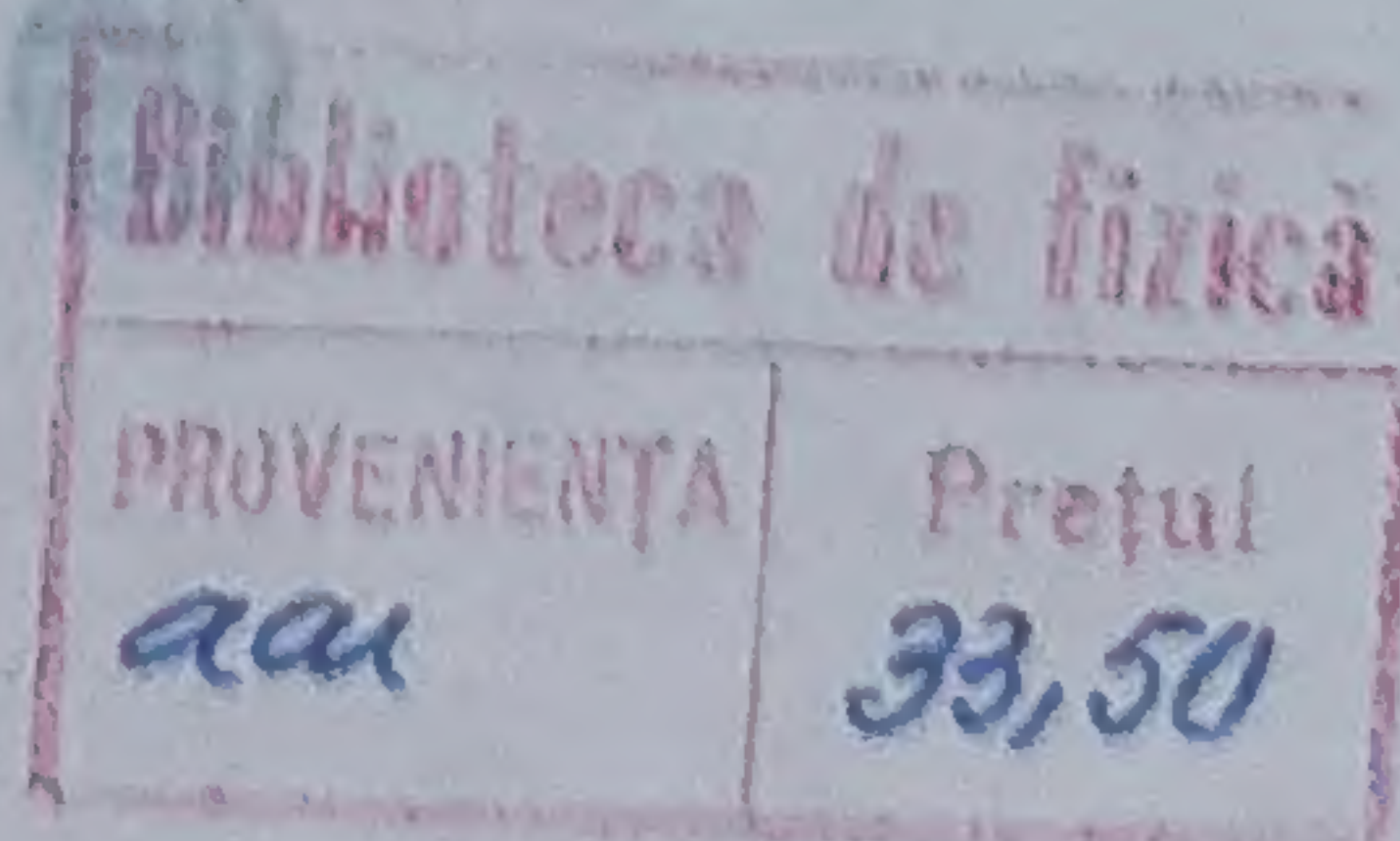
Volumul de CO_2 introdus = 90 l.

Cantitatea de fenoxid rămasă în salicilatul tehnic = $466,0698 - 431,548 = 34,5218 \text{ g}$.

Puritatea salicilatului $x\% = \frac{595,238}{595,238 + 34,5218} \cdot 100 = 94,518\%$.

Vol. gaz introdus (c.n.) = $\frac{500}{629,7598} \cdot 90 = 71,456 \text{ m}^3$ în c.n.

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p V}{T}; \text{ de unde: } V = \frac{p_0 V_0}{T_0} \cdot \frac{T}{p} = \frac{1 \cdot 71,456}{273} \cdot \frac{398}{4} = 26,0435 \text{ m}^3.$$



Vol. I-II 67 lei